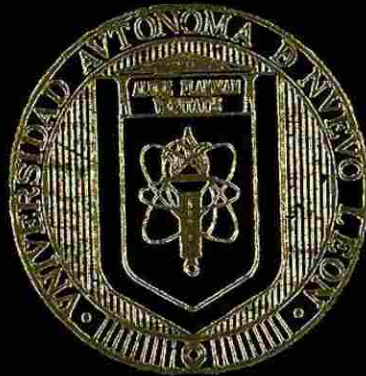


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



ESTUDIO DE LAS REACCIONES EN FASE SÓLIDA,
DENTRO DE LA REGIÓN FORMADORA DE VIDRIO
EN EL SISTEMA
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$

Por

BELLANIRA GARZA MONTÓYA

Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS
con orientación a Ingeniería Cerámica

Agosto, 2004

ESTUDIO DE LAS REACCIONES EN LAS SOLIDAS,

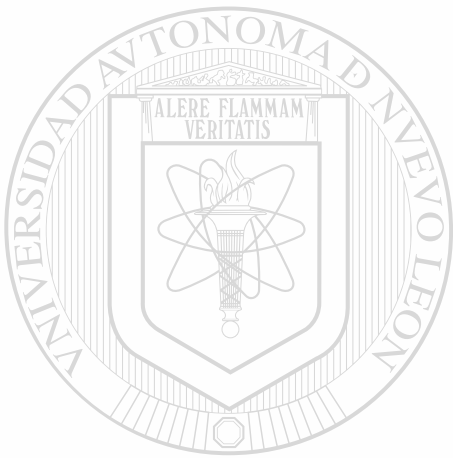
DENTRO DE LA REGION FORMADORA DE VIDRIO

EN EL SISTEMA

$Na_2O-CaO-SiO_2$

TD
Z5 32 0
FCQ
2004
. G37

2004

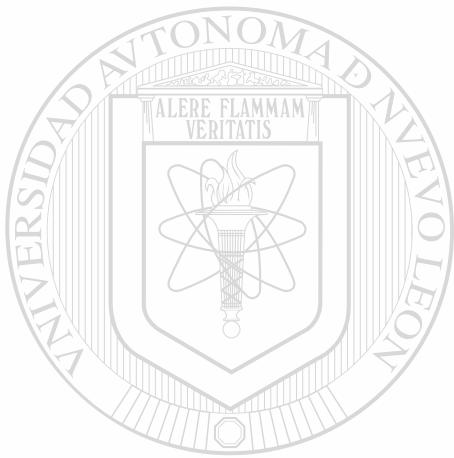


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



UANL

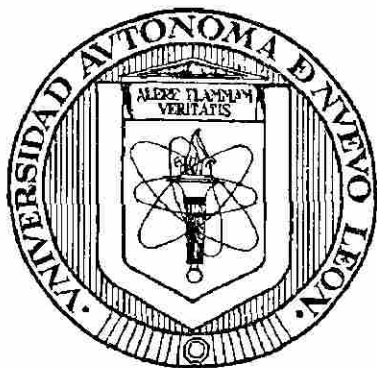
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**ESTUDIO DE LAS REACCIONES EN FASE SÓLIDA, DENTRO DE
LA REGIÓN FORMADORA DE VIDRIO EN EL SISTEMA**

$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$

Por

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
BELLANIRA GARZA MONTOYA

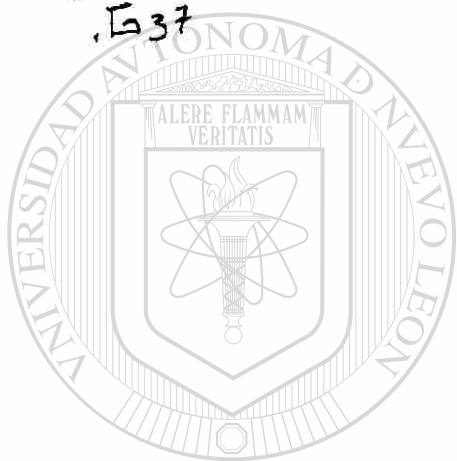
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS
con orientación a Ingeniería Cerámica**

Agosto, 2004

487 779

TD
Z5521
FCQ
2004
.E37



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



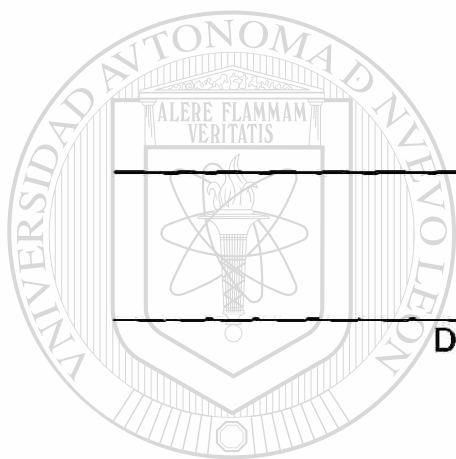
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



FONDO
TESIS

**ESTUDIO DE LAS REACCIONES EN FASE SÓLIDA, DENTRO DE LA
REGIÓN FORMADORA DE VIDRIO EN EL SISTEMA
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$**

Aprobación de la Tesis:



Dra. Patricia Quintana Owen
Presidente

Dr. Erardo Mario Elizondo Villarreal
Secretario

Dra. Cecilia O. Rodríguez González
1er. Vocal

Dra. María Idalia del C. Gómez de la Fuente
2do. Vocal

Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo
3er. Vocal

Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo
Subdirector de Estudios de Posgrado

AGRADECIMIENTOS

De manera especial me permito reconocer la asesoría y dirección de la Dra. Patricia Quintana Owen quién diseñó el trabajo experimental e hizo la revisión del manuscrito de la tesis.

A los directivos y personal de la Facultad de Ciencias Química, quienes en todo momento manifestaron su calidad humana, ética, excelencia profesional y espíritu de servicio: actitudes y acciones que reafirmaron en mi la certeza de que es un orgullo y una responsabilidad ser egresado de la UANL.

Al Instituto Tecnológico de Zacatepec donde tengo el privilegio de servir a mi país, por su inconmensurable respaldo para mi desarrollo personal y profesional.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico, becario No. 153981.

Hago extensivo este reconocimiento a mi familia y amigos, quienes en todo momento manifestaron su confianza así como por su desinteresado apoyo y comprensión.

RESUMEN

Bellanira Garza Montoya

Fecha de Graduación: Agosto, 2004

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

**Título del Estudio: ESTUDIO DE LAS REACCIONES EN FASE SÓLIDA,
DENTRO DE LA REGION FORMADORA DE VIDRIO EN
EL SISTEMA $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$**

Número de páginas: 179

**Candidato para el grado de Doctor
en Ciencias con Orientación en
Ingeniería Cerámica.**

Área de Estudio: Ciencia y Tecnología del Vidrio

Propósito y Método del Estudio:

El interés de este trabajo de investigación es establecer nuevas formulaciones para la fabricación del vidrio sódico-cálcico que favorezcan la reacción total sólido-sólido en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, y eviten la

presencia de la sílice libre a temperaturas de la fusión de la fase vítrea. Se estudió el efecto de utilizar materia prima en forma compacta; el efecto de adicionar vidrio de reciclaje sobre la reactividad y se analizó el comportamiento de la pre-calcinación de las mezclas y su efecto en la fusión del vidrio.

Para desarrollar este trabajo de investigación se seleccionaron nueve composiciones dentro de la región formadora de vidrio sódico-cálcico en el área delimitada por las fases $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9 - \text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9 - \text{SiO}_2$. Las reacciones se llevaron a cabo por estado sólido, con material prensado y en forma de polvo, y se sometieron a un tratamiento térmico sucesivo desde 400° hasta 900°C en

intervalos de 50°C, durante 6 horas en cada tratamiento. Las mezclas se caracterizaron previamente al tratamiento térmico, por análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-ATG). Se analizó la evolución de las reacciones por estado sólido y la interacción entre las fases durante el calentamiento, por difracción de rayos X en polvos (DRX) y microscopía óptica. Se eligieron las mezclas que presentaron una reacción total de la sílice por estado sólido antes de la fusión y se estudió el efecto de la adición de vidrio de reciclado (*cullet*).

Finalmente, se efectuó la obtención de los vidrios, para ello, la fusión de las mezclas se realizó utilizando materia prima de origen industrial con y sin pre-calcinado. Se analizó la calidad de los vidrios sintetizados determinando su homogeneidad, la composición química por fluorescencia de rayos X (FRX) y se midieron algunas propiedades físicas como son el punto de suavizado, punto de recocido inferior y superior y la densidad.

Contribuciones y Conclusiones:

La región de soluciones sólidas formada entre las composiciones $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:2\text{SiO}_2$ y $1.25\text{Na}_2\text{O}:1.75\text{CaO}:3\text{SiO}_2$ pueden ser utilizados como material pre-calcinado libres de CO_2 para la fabricación de vidrio sódico-cálcico comercial, dado que mostraron una elevada reactividad a temperaturas menores de 1000°C y la fase vítrea se forma a partir de 1150°C.

Las mezclas con contenido de 50% de sílice compactadas y precalcinadas favorecen la formación del carbonato doble de sodio y calcio, que promueven la disolución total de la sílice en fase sólida a 650°C. Además, se

determinó que la adición de vidrio de reciclado (hasta un 30%) incrementa la reactividad entre los componentes.

A partir de la mezcla pre-calcinada a 800°C durante una hora, con una proporción de 30% de soda, 20% de cal y 50% de arena, se sintetizó un vidrio a 1450°C ajustando su composición final a: 74.1 SiO₂, 15 Na₂O, 10CaO y 0.9Al₂O₃. El producto final mostró excelentes propiedades de viscosidad y características visuales, una buena homogeneización y transparencia, con un tamaño de burbujas adecuado lo cual permitirá su remoción durante la etapa de fusión y disminuirá el tiempo total de estancia en el horno

FIRMA DE LA DIRECTORA DE TESIS:



P. Quintana Owen

DRA. PATRICIA QUINTANA OWEN



UANE

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



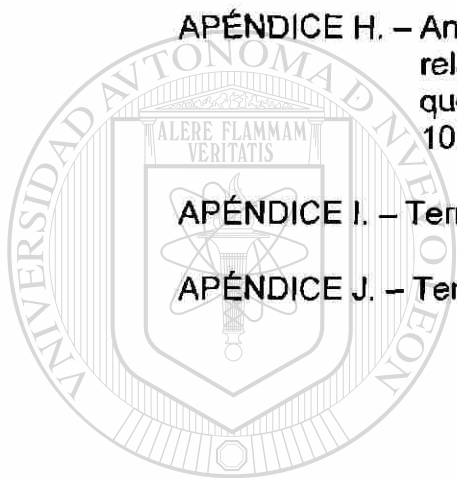
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes y Justificación	6
1.2 Características del Vidrio	17
1.2.1 Clasificación	17
1.2.2 Estructura de los Vidrios de SiO ₂	19
1.2.3 Estado Vítreo	21
1.2.4 Materias Primas para la Fabricación de Vidrio Sódico-Cálcico.	23
1.2.5 Las Burbujas en los Vidrios Sódico-Cálcico	27
1.3 Diagrama de Fases	28
1.3.1 Sistema Ternario Na ₂ O-CaO-SiO ₂	32
1.3.2 Diagrama Isotérmico a 770°C del Sistema Na ₂ O-CaO-SiO ₂	35
1.3.3 Sistema Ternario Na ₂ SiO ₃ -CaSiO ₃	36
1.3.4 Diagramas de Fases Binarios Na ₂ O-SiO ₂ , CaO-SiO ₂ y Na ₂ O-CaO.	37
1.4 Objetivos	38
1.4.1 Objetivo General	38
1.4.2 Objetivos Específicos	38
1.5 Hipótesis	39
2. MATERIALES Y MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS	40
2.1 Reacción por Estado Sólido Utilizando Reactivo Analítico	43
2.1.1 Tratamiento Térmico.	43
2.2 Caracterización de las Mezclas	45
2.2.1 Difracción de Rayos X.	45
2.2.2 Microscopia Óptica.	46
2.2.3 Análisis Térmico	46
2.3 Adición de Vidrio de Reciclo	47
2.4 Reacción por Estado Sólido Utilizando Materia Prima de Procedencia Industrial	49
2.5 Proceso de Obtención de Vidrios	52

Capítulo	Página
3. RESULTADOS.	55
3.1 Estudio de las Reacciones en Fase Sólida Utilizando Reactivos Analíticos	56
3.1.1 Composiciones con 50% Molar de SiO ₂	57
3.1.2 Composiciones con 57% Molar de SiO ₂	63
3.1.3 Composiciones con 66% Molar de SiO ₂	68
3.1.4 Influencia de la Compactación de la Materia Prima sobre la Reactividad de las Mezclas	73
3.1.5 Adición de Vidrio de Reciclo.	77
3.2 Estudio de las Reacciones en Fase Sólida Utilizando Materia Prima de Procedencia Industrial con y sin Vidrio de Reciclo . . .	84
3.3 Análisis Térmico.	94
3.3.1 Mezclas Utilizando Reactivo Analítico.	94
3.3.2 Materia Prima de Origen Industrial con Diferente Concentración de Vidrio de Reciclo	99
3.4 Fusión y Caracterización de los Vidrios	103
4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	109
4.1 Efecto de la Reactividad de la Materia Prima	110
4.2 Influencia de la Compactación de la Materia Prima sobre la Reactividad de las Mezclas	118
4.3 Efecto de la Adición de Vidrio de Reciclo	122
4.4 Comportamiento de la Pre-calcinación de la Materia Prima y su Efecto en la Fusión del Vidrio Sódico-Cálcico	126
5. CONCLUSIONES.	133
BIBLIOGRAFÍA	135
APÉNDICES	143
APÉNDICE A. – El vidrio a través del tiempo	144
APÉNDICE B. – Definiciones del vidrio	147
APÉNDICE C. – Diagrama de fases Na ₂ O–SiO ₂	149
APÉNDICE D. – Diagrama de fases CaO–SiO ₂	151

APÉNDICE E. – Diagrama de fases $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3$	153
APÉNDICE F. – Análisis semicuantitativo de formación de fases con la temperatura en las mezclas de reactivo analítico puro, como polvo y compactadas en forma de pastilla	155
APÉNDICE G. – Análisis semicuantitativo efectuado por difracción de rayos x durante el tratamiento térmico. Las mezclas se hicieron con reactivo analítico y reciclo (10 Y 30%) en forma de polvo y de pastilla	165
APÉNDICE H. – Análisis semicuantitativo de la formación de fases con relación a la temperatura por (DRX) para las mezclas que se hicieron a partir de arena, caliza y soda con 10 y 30 % en peso de material de reciclo	170
APÉNDICE I. – Termograma (ATD-TG) Na_2CO_3	176
APÉNDICE J. – Termograma (ATD-TG) CaCO_3	178



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Ventajas y desventajas de las patentes descritas	16
II. Clasificación de vidrios según su composición	18
III. Relación de los picos característicos para identificar las fases presentes en las composiciones estudiadas	46
IV. Análisis químico del vidrio de procedencia industrial.	48
V. Composición final de tres mezclas al agregar 10 y 30 % en peso de vidrio de reciclado	49
VI. Análisis químico de la materia prima de procedencia industrial	50
VII. Puntos fijos de viscosidad y densidades de los tres vidrios.	104
VIII. Composición química del vidrio obtenido a partir de materia prima de origen industrial pre-reaccionada a 800 °C (1h)	105
<hr/>	
IX. Variación en el contenido de SiO ₂ libre (%) en las composiciones estudiadas, con el tratamiento térmico	117
X. Comparación de la pérdida de CO ₂ teórico y experimental (% en peso).	122

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Diferencias entre SiO ₂ cristalino y vítreo.	20
2. Diagrama por difracción de rayos x correspondiente a un vidrio sódico-cálcico comercial	21
3. Grafica típica de Entalpía-Temperatura en el enfriamiento de un líquido para producir un material cristalino y uno vítreo	22
4. Sistema Na ₂ O-CaO-SiO ₂	34
5. Sistema Na ₂ O-CaO-SiO ₂ a 770°C	35
6. Equilibrio de fases del sistema Na ₂ SiO ₃ -CaSiO ₃	36
7. Composiciones estudiadas en el sistema Na ₂ O-CaO-SiO ₂ dentro de la región comprendida por las fases Na ₄ CaSi ₃ O ₉ -Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉ -SiO ₂	42
8. Distribución del tamaño de partícula de la materia prima Industrial arena (SiO ₂), caliza(CaCO ₃), soda (Na ₂ CO ₃)	51
9. Perfil del tratamiento térmico en la producción del vidrio	53
10. Evolución de la composición 1:1:2 (polvo) con la temperatura	60
11. Evolución de la composición 1:1:2 (pastilla) con la temperatura.	61
12. Análisis semicuantitativo de la formación de fases con la temperatura, en las composiciones con 50 % molar de SiO ₂ (1:2:3, 1.25:1.75:3, 1:1:2)	62
13. Evolución de fases con la temperatura de la composición 2:1:4 (polvo)	65
14. Evolución de la composición 2:1:4 (pastilla) con la temperatura	66

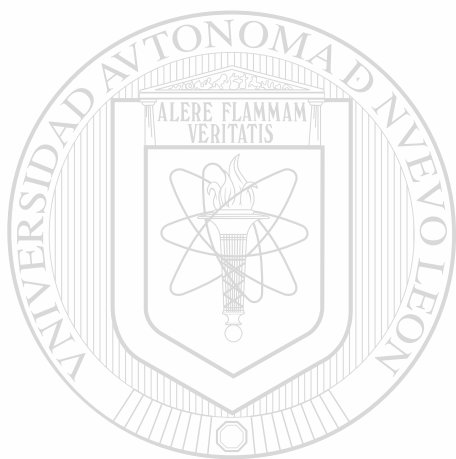
Figura	Página
15. Análisis semicuantitativo de la formación de fases en las mezclas con 57 % molar de SiO ₂ (1:2:4, 1.5:1.5:4, 2:1:4), con temperatura. . .	67
16. Evolución de la composición 1:2:6 (polvo) con la temperatura	70
17. Evolución de la composición 1:2:6 (pastilla) con la temperatura	71
18. Evolución de la formación de fases con la temperatura en las composiciones con 66 % molar de SiO ₂ (1:2:6, 1:1:4, 2:1:6)	72
19. Gráficas comparativas de pérdida de peso total con la temperatura en las composiciones con 50 % de sílice	74
20. Gráficas comparativas de pérdida de peso total con la temperatura en las composiciones con 57 % de sílice	75
21. Gráficas comparativas de pérdida de peso total con la temperatura en las composiciones con 66 % de sílice	76
22. Evolución en la formación de fases en la composición 2Na ₂ O:1CaO:4SiO ₂ al adicionar 10 y 30 % de vidrio de recicló	78
23. Evolución en la formación de fases en la composición 1.25Na ₂ O:1.75CaO:3SiO ₂ con adición de 10 y 30 % de vidrio de recicló.	80
<hr/>	
24. Evolución en la formación de fases en la composición 1Na ₂ O:1CaO:2SiO ₂ con adición de 10 y 30 % de vidrio de recicló	81
25. Tratamiento térmico de la mezcla de reactivo analítico con 10% de vidrio reciclado en la composición 1:1:2	82
26. Formación de fases con la temperatura, de la mezcla 1:1:2 con reactivo analítico y 30 % de vidrio reciclado.	83
27. Evolución en la formación de fases en la composición 2Na ₂ O:1CaO:4SiO ₂ a partir de materia prima con adición de 0,10 y 30 % de vidrio de recicló.	86
28. Composición 1.25Na ₂ O:1.75CaO: 3SiO ₂ (1.25:1.75:3) con adición de 0,10 y 30 % peso de vidrio de recicló	88
29. Evolución de la composición 1:1:2 con temperatura utilizando materia prima	90

Figura	Página
30. Evolución de la composición 1:1:2 con la temperatura. Materia prima con 10 % de vidrio reciclado	91
31. Evolución de la composición 1:1:2 con la temperatura. Materia prima con 30 % de vidrio reciclado	92
32. Composición $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:2\text{SiO}_2$ (1:1:2) con adición de 0,10 y 30 % peso de vidrio de reciclo	93
33. Análisis de ATD–TG de la composición $1\text{Na}_2\text{O}:2\text{CaO}:3\text{SiO}_2$	95
34. Análisis de ATD–TG de la composición $1.5\text{Na}_2\text{O}:1.5\text{CaO}:4\text{SiO}_2$	97
35. Análisis de ATD–TG de la composición $1\text{Na}_2\text{O}:2\text{CaO}:6\text{SiO}_2$	98
36a. Análisis de ATD–TG de la composición $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ formada a partir de arena, caliza y soda sin adición de vidrio de reciclo.	100
36b. Análisis de ATD–TG de la composición $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ formada a partir de arena, caliza y soda con adición de 10% de vidrio de reciclo	101
36c. Análisis de ATD–TG de la composición $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ formada a partir de arena, caliza y soda con adición de 30% de vidrio de reciclo.	102
<hr/>	
37. Efecto comparativo que presentan las burbujas en la vitrificación (ampliación 100X). a) sin pre–calcincación de la mezcla b) pre–calcincando a 800°C durante una hora y c) pre–calcincando a 800°C (0.5h) y 850°C (0.5 h)	107
38. Efecto comparativo que presentan las burbujas en la vitrificación con adición de Na_2SO_4 como afinante (ampliación 100X) a) sin pre–calcincación de la mezcla b) pre–calcincando a 800°C durante una hora y c) pre–calcincando a 800°C (0.5h) y 850°C (0.5h).	108
39. Composiciones analizadas en este estudio, señaladas con un punto ● sobre el diagrama isotérmico a 770 °C tomado de Moir y Glasser, 1976.	113

Figura

Página

40. Variación de la sílice libre con la temperatura, en las composiciones 1:1:2, 1.25:1.75:3 y 2:1:4 a partir de reactivos analíticos y materia prima industrial, con 0, 10 y 30 % de vidrio de reciclado 125
41. Evolución de la reactividad de la materia prima con el tiempo de quemado a 800 °C de la mezcla $3\text{Na}_2\text{O}:2\text{CaO}:5\text{SiO}_2$. a) sin moler y b) molida a $\leq 45 \mu\text{m}$ 128



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El vidrio en su estado natural es uno de los materiales más antiguos utilizado por el hombre. El hombre primitivo utilizó la obsidiana de origen volcánico para la manufactura de instrumentos de defensa (puntas de flecha, lanzas y cuchillos), de artículos domésticos y de joyería, hasta transformarse en un importante objeto de comercio durante el Neolítico y la Edad de Bronce [Steinert, 1969]. Los primeros objetos artificiales de vidrio reportados son originarios de Egipto (~7000 años a.C.) y Mesopotamia (~4,500 años a.C.), fueron manufacturados por fusión de combinaciones de sal (NaCl), arena (SiO₂) y probablemente con huesos (CaO) [Shelby, 1997]. La calidad de los diversos objetos mejoró con el paso del tiempo, hasta llegar a construir y diseñar los magníficos vitrales coloreados de las grandes catedrales de Europa y de Asia Menor. Posteriormente durante el Renacimiento, la astronomía y la biología tuvieron un importante desarrollo gracias a la aplicación de los lentes ópticos utilizados en los telescopios y microscopios [Williams, 1998]. Sin embargo, el avance más significativo en relación con su tecnología, fue a partir de 1867 cuando se utilizó el carbón en lugar de la madera para calentar los hornos mejorando su funcionamiento, se introdujeron las primeras máquinas semi-automatizadas en las fábricas y el soplado por la boca fue

progresivamente sustituido por el chorro de aire comprimido en moldes metálicos [Fernandez Navarro, 1991]. Estos cambios, provocados por la revolución industrial, dieron lugar a que la fabricación de vidrio se convirtiera en una industria de producción masiva. Recientemente, la fabricación de las fibras ópticas para reemplazar los conductores metálicos, han revolucionado la industria de las telecomunicaciones, permitiendo un flujo de información más eficiente a nivel mundial [Shelby, 1997]. En el Apéndice A se presenta un resumen sobre el desarrollo histórico del vidrio.

Es importante destacar que el 90% de la producción mundial de vidrio es de tipo sódico-cálcico [Schaeffer, 1998]. Este material imprescindible en la vida diaria, está constituido prácticamente de arena de sílice que en forma pura funde a temperaturas elevadas hasta 1700°C; por consiguiente, en la fabricación del vidrio se añade soda para reducir su temperatura de fusión e incrementar la trabajabilidad del vidrio a temperaturas moderadas, además se

añade cal para aumentar la durabilidad del material y ajustar la viscosidad. La composición del vidrio puede encontrarse en un intervalo amplio de composiciones entre los siguientes límites: de 60–75 % sílice, 12–18 % soda y 5–12 % cal, de tal manera que permite procesar una gran diversidad de productos dependiendo de la composición: vidrio plano estirado, vidrio plano flotado, envases, servicio de mesa, bombillas y tubos, material de laboratorio y material de uso farmacéutico [Fernández Navarro, 1991].

El principio de fabricación del vidrio ha permanecido invariable desde sus comienzos, pues las principales materias primas y las temperaturas de fusión

no se han modificado. Sin embargo, el desarrollo de una producción a gran escala y el incremento de la velocidad en la manufactura de los productos de vidrio ha originado que se realicen algunas transformaciones en el proceso, como modificar la materia prima, variar sus proporciones o su presentación, utilizar por ejemplo material prensado [Urabe,1992] o efectuar tratamientos previos antes de la fusión [Demarest, 1990; Dickinson, 1991; Fairchild y Hockman, 2001; Pita y Bolio, 2000].

Actualmente, se han encontrado diferentes composiciones combinadas con la materia prima tradicional han hecho posible modificar sus propiedades físicas y químicas, por lo que se dispone de una amplia gama de tipos de vidrios con diversas aplicaciones que pueden utilizarse como: láser dosímetros de radiaciones y pantallas electroluminiscentes con base en vidrios fotosensibles, [Kreidl, (1945); Rindone, (1966); Weyl, (1967)], vidrios con propiedades de conductores eléctricos [Hakim y Uhlmann 1971], etc. Las

tendencias en investigación en los vidrios sódico-cálcicos se enfocan principalmente en desarrollar nuevos métodos de síntesis como el de sol-gel [Saravanapavan y Hench, 2003; Laudisio y Branda, 2000]; en el estudio de los efectos que presenta la radiación electromagnética [Kiyohashi, et al. 2000; Machishita y Nakaya 2000; Kitayama y Kita, 2000; Uchino, et al. 2000]; en la implantación de nanopartículas [Stepanov, et al. 1999 y 2000]; en el estudio sobre la desvitricación y separación de fases [Gu, et al. 2000; Mastelaro, et al. 2000] y en la solubilidad de los gases en el fundido para la eliminación de burbujas [Hapanowicz y Condrate, 1996; Buhler, 1999]; entre otras.

La manufactura industrial de los vidrios sódico-cálcicos, que incluyen contenedores para empaque, vidrio flotado utilizado para ventanas de edificios y vidrios automotrices, presenta actualmente importantes retos científicos y tecnológicos como son el incrementar la calidad y la reproducibilidad de las especificaciones en el producto. Para cumplir con estas condiciones es necesario considerar los desafíos energéticos, ecológicos y económicos que demanda la sociedad actual. Los retos energéticos incluyen el diseño de nuevos hornos, selección de combustibles para la obtención de un 100 % de combustión, el reciclo del vidrio y la reutilización del calor proveniente de los hornos de fusión. Los ecológicos consideran un estricto control del medio ambiente para evitar las emisiones que afectan la calidad del aire. El económico presenta la necesidad de optimizar las operaciones del proceso, mejorar el rendimiento de las plantas, obtener menores tiempos de respuesta, incrementar la capacidad en el horno y sobre todo asegurar la calidad del producto [Schaeffer, 1998].

Frente a estos retos y exigencias que enfrenta la industria del vidrio sódico-cálcico, el interés de este trabajo de investigación es identificar aquellas formulaciones que favorezcan la reacción total sólido-sólido que eviten la presencia de la sílice sin reaccionar, en las temperaturas de fusión de la mezcla vítrea, analizar el efecto que tiene sobre la reactividad la incorporación de vidrio reciclado y el efecto de utilizar la materia prima en forma compacta (pastillas) o como un polvo.

El desarrollo de este estudio está integrado en cinco capítulos. En el primero se presentan los trabajos publicados en la literatura científica que muestran los avances realizados en la búsqueda de nuevas composiciones pre-calcinadas para ser utilizadas como materia prima. Se presenta además un panorama del desarrollo teórico, los fundamentos de la formación del vidrio y finaliza con la presentación de los objetivos y las hipótesis. En el capítulo 2 se explican las razones consideradas para la elección de las composiciones seleccionadas, tomando como base los diagramas de fases reportados en la literatura, las características de las materias primas y el desarrollo experimental para el estudio y la caracterización de las composiciones y por último el procedimiento propuesto para la síntesis del vidrio utilizando materia prima de origen industrial. En el capítulo 3 se presentan de manera amplia los resultados obtenidos en el análisis de la evolución de las reacciones químicas por estado sólido por efecto de la temperatura, utilizando las técnicas de difracción de rayos X, análisis térmico y microscopia óptica y la caracterización de algunas propiedades físicas del producto terminado, como son la temperatura de los puntos fijos y la densidad. En el capítulo 4 se presenta la discusión de los resultados para analizar el efecto de compactación de la materia prima y su influencia sobre la reactividad de las mezclas, previa al proceso de fusión; además se estudia la adición de vidrio de reciclaje y se compara la influencia en la reactividad de los componentes entre mezclas sintetizadas con reactivo analítico o utilizando materia prima de origen industrial. Finalmente en el

capítulo 5 se presentan las conclusiones obtenidas de este trabajo de investigación.

1.1 Antecedentes y Justificación

La fabricación del vidrio sódico-cálcico es un proceso que consiste en mezclar arena, caliza, soda y pequeñas cantidades de otros materiales para mejorar su calidad. Esta mezcla se somete a un tratamiento térmico hasta alcanzar temperaturas superiores a 1,300 °C. Los materiales por acción del calor se transforman en distintas fases cristalinas que a temperaturas elevadas forman una fase fundida homogénea denominada mezcla vitrificable.

El proceso de vitrificación consiste en seis etapas: 1) reacción de los componentes y formación del vidrio; 2) disolución del excedente de sílice sin reaccionar; 3) afinado y homogeneización; 4) reposo y acondicionamiento térmico; 5) conformación; 6) enfriamiento y recocido. Las primeras cuatro se llevan a cabo dentro del horno de fusión.

Durante este proceso los componentes de la mezcla experimentan múltiples modificaciones, como la evaporación del agua de humedad, la deshidratación de sales y disociación de los carbonatos y sulfatos, la transformación de fases cristalinas, la reacción entre las diferentes especies químicas, fusión y la disolución de especies químicas en el fundido [Fernández Navarro 1991].

Algunos problemas que presenta el proceso de fabricación de vidrio sódico-cálcico actualmente son:

- Desprendimiento de gases a la atmósfera (CO_2 , NO , NO_2).
- Presencia de burbujas en el producto debido a la formación de gases en el horno de fusión.
- Baja vida media del horno, debido a estancias largas del fundido en el horno de fusión.
- Desaprovechamiento de la capacidad del horno con relación al volumen de reactivos – producto, debido al desprendimiento de gases de los reactivos en el horno de fusión.
- Presencia de SiO_2 libre (sin reaccionar) a la temperatura de fusión.
- Temperaturas de fusión elevadas, ocasionadas principalmente para promover la disolución de SiO_2 que no ha reaccionado que está presente

en el fundido.

Para resolver algunos de estos problemas es necesario modificar los procesos y/o los materiales y optimizar la producción del vidrio, disminuir la energía, incrementar su producción y perfeccionar la calidad [Schaeffer, 1998].

Las condiciones deseables que deben obtenerse durante el proceso de fabricación de vidrio son: 1) eliminación de CO_2 del horno de fusión ya que forma espuma y/o burbujas, que producen defectos en el producto y además disminuyen la capacidad del horno; 2) una disolución total del SiO_2 antes de la temperatura de fusión para evitar impurezas en el vidrio y disminuir la

permanencia del fundido en el horno; 3) un ahorro de energía, debido a que la presencia de la sílice libre en el fundido origina mayor gasto energético.

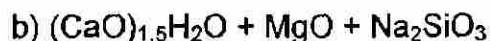
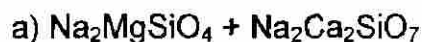
Con el objeto de contribuir a mejorar las condiciones del proceso se realizó una extensa búsqueda bibliográfica de fabricación del vidrio sódico-cálcico encontrándose varias patentes relacionadas con este estudio. A continuación se describen sus ventajas y desventajas de las patentes que fueron publicadas en los últimos 15 años. Los datos reportados se transcriben respetando el estilo y la forma.

i) *Patente (U.S. 6,287,997). Método de producción de silicatos sintéticos usados en la fabricación de vidrio* [Fairchild y Hockman, 2001].

Proporciona un método para proveer materia prima para la fabricación de vidrio plano. La materia prima consiste primordialmente en hacer reaccionar CaO, MgO, H₂O, Na₂SiO₃ y SiO₂ para sintetizar los silicatos. Considera que a partir del uso de silicatos sintéticos se obtienen los siguientes beneficios: la

fabricación del vidrio se realiza a menor temperatura, se forma menor cantidad de gases volátiles y existe menor cantidad de cristobalita libre en el vidrio. Además propone utilizar la materia prima en forma compacta (pellets).

Reportan tres diferentes procesos para obtener vidrio plano de composición 13.3 % Na₂O, 8.6 % CaO, 4.1 % MgO, 74.1 % SiO₂, a partir de silicatos sintéticos obtenidos en una primera etapa. Estos silicatos fueron caracterizados por difracción de rayos X y son:



c) $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (98%) diopsida

El método comprende la mezcla de los silicatos sintéticos, adicionando alguno de los siguientes compuestos: a) SiO_2 , b) Na_2CO_3 , y SiO_2 c) Na_2CO_3 para ajustar la fórmula final del vidrio y producir el fundido. El origen del calcio y del magnesio proviene de uno o varios de los siguientes materiales: wollastonita ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), diopsida ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$), akermanita ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$), metasilicato de calcio (CaSiO_3), cal (CaO), dolomita ($\text{CaO} \cdot \text{MgO}$). El silicato de sodio utilizado puede ser anhidro o hidratado. $\text{Na}_2\text{O}_x \cdot \text{SiO}_2$ el intervalo de la composición (x) varía de 0.5 a 3.75, Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{OSiO}_{2.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Las desventajas de esta patente son:

- Las cantidades y las materias primas están restringidas a los materiales propuestos en esta patente, así como la fórmula del vidrio plano que se desea producir.
- En la segunda etapa se adicionan carbonatos que originan la formación de CO_2 , que es uno de los problemas que se desean minimizar.

ii) Patente (WO 00/66,505). Método para preparar cargas pre-reaccionadas de materias primas para la producción de fórmulas de vidrio [Pita Szczesniewski y Bolio Arceo 2000].

El objetivo principal de esta patente es proporcionar un método para la preparación de cargas pre-reaccionadas libres de CO_2 . Las composiciones estequiométricas sintetizadas, dentro del intervalo de temperatura de 840 a 870°C, fueron: $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ y $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12}$. Estos silicatos se obtuvieron utilizando principalmente: sílice, carbonato de sodio, carbonato de

calcio, feldespato, dolomita y caolín. Posteriormente estos silicatos se utilizaron como materia prima en la fabricación de vidrio.

Los beneficios al utilizar estas materias primas pre-reaccionadas se presentaron en el fundido del horno con las siguientes características.

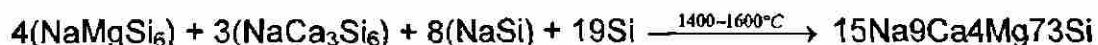
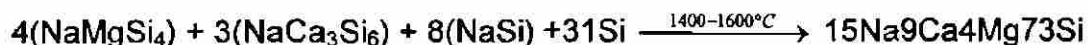
- Es un vidrio estable.
- Funde más rápido.
- No produce burbujas.
- La reacción entre sólido – sólido descarbonata entre 840 – 870 °C.
- Permite la posibilidad de mejorar la calidad del vidrio y/o incrementar el régimen de producción, así como reducir las condiciones de temperatura en el horno.
- Permite reducir emisiones al medio ambiente.
- Permite la posibilidad de incrementar la vida del horno y/o reducir el tamaño del horno, al utilizar rendimientos previamente igualados.

Se reportan cuatro métodos para la fabricación de vidrio, dos de ellos para producir vidrio sódico-cálcico de composición molar $15\text{Na}_2\text{O}$, 9CaO , 73SiO_2 y las otras dos para la producción de vidrio plano cuya composición molar es $15\text{Na}_2\text{O}$, 9CaO , 4MgO y 75SiO_2 . Las proporciones se muestran en las siguientes ecuaciones químicas:

1. Vidrio sódico-cálcico



2. Vidrio plano



Las ventajas obtenidas con esta propuesta fueron que en la producción de 850 toneladas de vidrio plano se obtuvo una disminución de 50 °C en la temperatura de corona y de 65 °C en la temperatura de salida del horno; una reducción del 50 % en la producción de NO_x y no se detectaron emisiones de partículas al medio ambiente.

Sin embargo, una de las desventajas principales es que utiliza metasilicato de sodio como materia prima y tiene el inconveniente de que es un material higroscópico; además se detectó la presencia de fundido antes de iniciar la fusión y la presencia de SiO₂ libre aún a temperaturas superiores de 1000 °C.

iii) *Patente (U.S. 5,100,840). Método de preparación de briquetas para el batch* [Urabe, et al.1992].

Esta patente provee un método para la preparación de material compacto (briquetas) para ser utilizadas en el proceso industrial por cargas (*batch*) para obtener vidrio.

Proponen el uso de briquetas hechas por compactación granular de los materiales adicionando un aglutinante ya que durante el manejo de las briquetas fuera del horno, es común que se fracturen originando la formación de polvos sueltos que contaminan el ambiente; por otro lado, el calentamiento de las briquetas se puede llevar a cabo utilizando la energía calorífica proveniente del horno de fusión. La mezcla propuesta de la materia prima utilizada presenta

la siguiente composición (% en peso): 60-65 sílice; 11-18 dolomita; 16-18 soda; 2-10 piedra caliza; 0.7-1 sulfato de sodio y 0.02 de carbón, que se utilizan en el horno de fusión.

La patente propone agregar un aglutinante como medio de unión entre los granos de la materia prima que puede ser agua, hidróxido de sodio o metasilicato de sodio.

La ventaja de esta propuesta está relacionada con el incremento de la fuerza de atracción entre los granos de la materia prima en seco, sin embargo, la formación de briquetas y la adición de aglutinantes higroscópicos aumenta el número de operaciones unitarias en el proceso e influyen en la composición del vidrio, respectivamente.

iv) Patente (U.S. 5,004,706). Producción de vidrio fundido y los componentes del batch [Dickinson, 1991].

Describe el desarrollo de un método para producir vidrio fundido a partir de cuatro composiciones diferentes. Los constituyentes principales del fundido son: Na_2O , CaO , SiO_2 y opcionalmente silicato de magnesio. El método consiste en sintetizar, en una primera etapa, el silicato de sodio y calcio con relación molar 1:1:1 (N:C:S) y el silicato de sodio y magnesio (N:M:S). La obtención de estos compuestos se realiza entre 900 y 1000 °C, los cuales se identificaron por la técnica de difracción de rayos X. Se utilizaron los siguientes materiales: a) como fuente de calcio, wollastonita (pudiendo obtenerse de la reacción de $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ entre 1000 – 1300 °C), calumita, cal, piedra caliza o hidróxido de calcio; b) como fuente de sodio, carbonato de sodio o hidróxido de

sodio; c) como fuente de sílice, arena; d) como fuente de magnesio, periclusa, MgO, para sintetizar N:M:S.

A continuación se describen los cuatro procesos que se realizaron:

1) Se utilizó 239.65 g de wollastonita que se quemó a 1000 °C junto con 218.33 g de soda (Na_2CO_3); el producto que se obtuvo fue la fase N:C:S. El compuesto N:M:S se obtuvo de mezclar 622.23 g de arena, 5 g de MgO y 8.9 g de sulfato de sodio. El compuesto N:C:S se mezcló con N:M:S para formar un vidrio con una composición de: 73 % SiO_2 , 1.4 % Al_2O_3 , 0.07 % Fe_2O_3 , 0.5 % MgO, 11 % CaO, 13.2 % Na_2O , 0.5 % K_2O , 0.3 % SO_3 .

2) Se utilizaron 246.19 g de dolomita, 18.46 g de piedra caliza y 127.27 g de arena, se mezclaron y se quemaron a la temperatura de 1200 °C durante 2 horas. Al producto resultante, se le agregó 218.02 g de carbonato de sodio y se quemó a 1000 °C por una hora, obteniéndose una mezcla de N:C:S y N:M:S. Posteriormente, se agregó 601.5 g de arena y 8.9 g de sulfato de sodio, elevando la temperatura de la mezcla a 1480 °C para producir un vidrio de composición: 71.3 % SiO_2 , 0.8 % Al_2O_3 , 0.1 % Fe_2O_3 , 5.2 % MgO, 8.6 % CaO, 13.2 % Na_2O , 0.5 % K_2O , 0.3 % SO_3 .

3) Se utilizaron 117.92 g de dolomita, 129.98 g de CaCO_3 y 61.4 g de arena, y se quemaron a 1200 °C durante dos horas. Esta mezcla, junto con 216.48 g de soda, se calentó a 1000 °C por una hora para obtener N:C:S y N:M:S. Además se adicionaron 614.5 g de arena y 8.9 g de sulfato de sodio. El vidrio producto de esta reacción presenta la siguiente composición: 72.3 % SiO_2 , 1.0 % Al_2O_3 , 0.1 % Fe_2O_3 , 2.1 % MgO, 10.7 % CaO, 13.1 % Na_2O , 0.5 % K_2O , 0.2 % SO_3 .

4) Se mezclaron 321.2 g de piedra caliza calcinada, 343.7 g arena y 597.5 g de soda, que se mezclaron en un reactor a 900 °C para formar N:C:S. Se añadieron a la mezcla 68.1 g de soda, 645 g de arena, 39.5 g de óxido de magnesio y 8.0 g de sulfato de sodio. El fundido presentó la siguiente composición: 72.5 % SiO₂, 1.1 % Al₂O₃, 0.1 % Fe₂O₃, 4.0 % MgO, 8.5 % CaO, 13.0 % Na₂O, 0.5 % K₂O, 0.3 % SO₃.

La ventaja propuesta por esta patente es la obtención de los silicatos N:C:S y N:M:S sin observar fusión a 1000 °C, a diferencia de los procesos tradicionales donde la fusión inicia a 750 °C. Por otro lado, la síntesis de estos silicatos se realizó utilizando los gases provenientes del reactor de fusión. La desventaja es que, debido a la diversidad en las formulaciones y el tipo de materia prima que utiliza, se debe tener un cuidadoso control de la temperatura, para evitar fusiones parciales en el horno de fusión.

v) *Patente (U.S. 4,920,080). Método de fabricación de vidrio con reacción*

preliminar de los componentes del batch [Demarest Jr, 1990].

Esta invención proporciona un método para la fabricación de vidrio [®] efectuando una pre-reacción de dos porciones por separado. La primera se caracteriza por contener soda como componente mayoritario; la segunda porción se caracteriza por contener todo el calcio y/o el magnesio. Ambos se pre-calcinan a 870 °C. Estas pre-reacciones se realizan preferentemente utilizando toda la sílice, luego se mezclan y se llevan a fusión. La ventaja propuesta en esta patente es que proporciona un producto libre de burbujas, además, menciona que produce un ahorro de energía de un 30 % por cada

hora de quemado. La desventaja es que, además de trabajar con dos mezclas pre-reaccionadas por separado, se requiere de un cuidadoso control de la temperatura en el horno de fusión.

Después de revisar los trabajos presentados en las patentes descritas, se detecta que hasta la fecha no se han resuelto todos los problemas que enfrenta la industria del vidrio durante el proceso de fabricación como son:

- El desprendimiento de gases a la atmósfera y la formación de burbujas en el producto.
- La vida media del horno es baja. Por la presencia de SiO_2 libre (sin reaccionar)
- El desaprovechamiento de la capacidad del horno con respecto al volumen de reactivos y de productos.

En la TABLA I se presenta en forma resumida y comparativa las ventajas y desventajas de cada uno de los procesos descritos en las patentes desarrolladas previamente.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

TABLA I

VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LAS PATENTES DESCRITAS

Patente	Ventajas	Desventajas
<i>Método de producción de silicatos sintéticos usados en la fabricación de vidrio</i> [Fairchild, et al. 2001].	La temperatura para obtener el vidrio es menor. La formación de gases volátiles disminuye. Existe menor cantidad de cristobalita libre Capacidad de trabajar el material en forma compacta (<i>pellets</i>).	Restricción de cantidades y materias primas propuestas. Emisión de CO ₂ debido a la adición de carbonatos en la etapa de fusión.
<i>Método para preparar cargas pre-reaccionadas de materias primas para la producción de fórmulas de vidrio</i> [Pita Szczesniewski y Bolio Arceo 2000].	Obtención de un vidrio estable. Reducción en la temperatura del proceso Eliminación de burbujas Descarbonatación entre 840-870 °C (reacción sólido-sólido) Mejora la calidad del vidrio e incrementa su producción. Reduce emisiones al medio ambiente Incrementa la vida útil del horno Reduce tamaño necesario de horno para rendimientos iguales.	Uso de metasilicato de sodio como materia prima, siendo un material higroscópico. Presencia de fundido antes de iniciar la fusión. Presencia de sílice libre a temperaturas superiores de 1000 °C.
<i>Método de preparación de briquetas para el batch</i> [Urabe, et al. 1992].	Incrementa la fuerza de atracción entre los granos de la materia prima en seco.	Los materiales propuestos como aglutinantes son higroscópicos. Aumentan las operaciones unitarias en el proceso.
<i>Producción de vidrio fundido y los componentes del batch</i> [Dickinson, 1991].	Obtención de silicatos N:C:S y N:M:S sin observar fusión a 1000 °C (en un proceso tradicional la fusión inicia alrededor de los 750 °C) La síntesis de los silicatos se realizó utilizando los gases provenientes del reactor de fusión	Exige un cuidadoso control de la temperatura para evitar fusiones parciales en el horno de fusión, debido a la diversidad de formulaciones y el tipo de materia prima utilizada.
<i>Método de fabricación de vidrio con reacción preliminar de los componentes del batch</i> [Demarest, 1990].	Proporciona un producto libre de burbujas Ahorro de energía de un 30 % por hora de quemado	Se utilizan dos mezclas pre-reaccionadas independientes. Requiere de un cuidadoso control de la temperatura en el horno de fusión para evitar fusiones parciales.

1.2 Características del Vidrio

Los vidrios son conocidos como cuerpos vítreos, no se consideran cuerpos sólidos porque carecen de una estructura cristalina (característica, primordial de los cuerpos sólidos). Las características del estado vítreo son: a) no presentan orden de largo alcance en su estructura atómica; b) carecen de punto de fusión; c) presentan un intervalo de congelación denominado transición vítrea (T_g). La American Society for Testing Material (A.S.T.M) en 1981 definió al vidrio como un *“producto inorgánico fundido que se ha enfriado hasta un estado rígido sin experimentar cristalización.”* Sin embargo, el comportamiento fisicoquímico de los vidrios, su composición química y el proceso de fabricación, han propiciado que a través del tiempo la definición del vidrio, se haya modificado. Actualmente, una descripción completa del vidrio es: sólido amorfo que carece de estructura periódica de largo alcance, que puede estar constituido por material orgánico, inorgánico o de una mezcla de ambos, obtenido por cualquier vía de preparación: por fusión, sol-gel, electro-deposición, bombardeo de neutrones etc. y que presenta una región de temperatura de transición vítrea (T_g). En el Apéndice B se presentan las definiciones más utilizadas que se han descrito en los últimos 80 años.

1.2.1 Clasificación

Tomando como base las clasificaciones propuestas por Dietzel, 1949 y Sun, 1946, e incluyendo nuevos tipos de vidrios se presenta una clasificación

general del vidrio de acuerdo a su composición en la TABLA II. En ésta se observa, que entre los vidrios inorgánicos elementales, se encuentran los representativos de los grupos VI y VI b del sistema periódico. Los elementos del grupo VI (azufre, selenio y telurio) forman vidrios aún en estado elemental y forman parte de nuevos vidrios binarios y ternarios de gran importancia debido a que presentan propiedades de semiconducción electrónica y transparencia en la región infrarroja [Cornet, 1975].

TABLA II

CLASIFICACIÓN DE VIDRIOS SEGÚN SU COMPOSICIÓN
[Dietzel, 1948–1949; Sun, 1946]

	Elementos	S, Se Bi, Ge (deposición de vapor a bajas temperaturas), Au-Si, Pt-Pd, Cu-Au.
Inorgánicos	Óxidos	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , SiO ₂ -Na ₂ O, B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -CaO.
	Sales	As ₂ S ₃ , GeSe ₂ , P ₂ S ₃ , BeF ₂ , PbCl ₂ , AgI, ZnCl ₂ , HKSO ₄ , Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O, Ca(NO ₃) ₂ , Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , AlN-Y ₂ O ₃ -SiO ₂
Orgánicos mixtos		Algunos Silicones.
Orgánicos		Glicoles, azúcares, polímeros (polietileno, poliestireno, poliamidas etc.)

Además se han obtenido vidrios a partir de algunos metales y aleaciones desde hace más 50 años [Chaudhary, et al. 1980], y en la actualidad se

sintetizan vidrios mixtos obtenidos a temperatura elevadas (1750 °C) y formados con Si, Al, O, N y M (M representa un metal como Li, Mg, Ca, Y y La) a estos nuevos vidrios se les denomina de tipo sialon.

El grupo más importante de compuestos que dan lugar a la formación de vidrios son los óxidos, especialmente el SiO₂ y el B₂O₃ y constituyen los principales materiales que forman el vidrio comercial, debido a la diversidad de aplicaciones para elaborar objetos de uso cotidiano.

1.2.2 Estructura de los Vidrios de SiO₂

La estructura básica del vidrio no debe poseer una periodicidad atómica de largo alcance como lo presentan los materiales cristalinos [Zachariasen, 1932]. El centro de la unidad estructural de los vidrios de silicato es el silicio. En su capa electrónica externa presenta una configuración $3s^2 3p^2$; sin embargo, sólo requiere de una pequeña cantidad de energía para producir el desacoplamiento de uno de los electrones s para subir al nivel de un orbital p, lo que produce un estado de excitación del átomo y una mayor reactividad, favoreciendo la formación de cuatro orbitales híbridos sp^3 . Cada orbital tiene un electrón con spin paralelo y se repelen mutuamente alejándose entre sí formando una estructura en coordinación tetraédrica fundamental; el radio del Si sp^3 es de 0.37 Å –Las estructuras poliédricas según las reglas cristaloquímicas de Pauling 1948 se limita a cationes pequeños $r \leq 0.84 \text{ Å}$ – Se considera a estos

grupos fundamentales como las estructuras primarias formadas por unidades de silicato $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

Las unidades tetraédricas se unen entre sí compartiendo uno o más oxígenos que se encuentran en los vértices para formar las redes vítreas de silicato. Los poliedros de oxígeno nunca pueden unirse por aristas o caras comunes [Warren, 1934; Zachariazen, 1932]. En la Figura 1 se muestra una representación plana de una red cristalina de sílice y de un retículo en desorden de sílice vítrea.

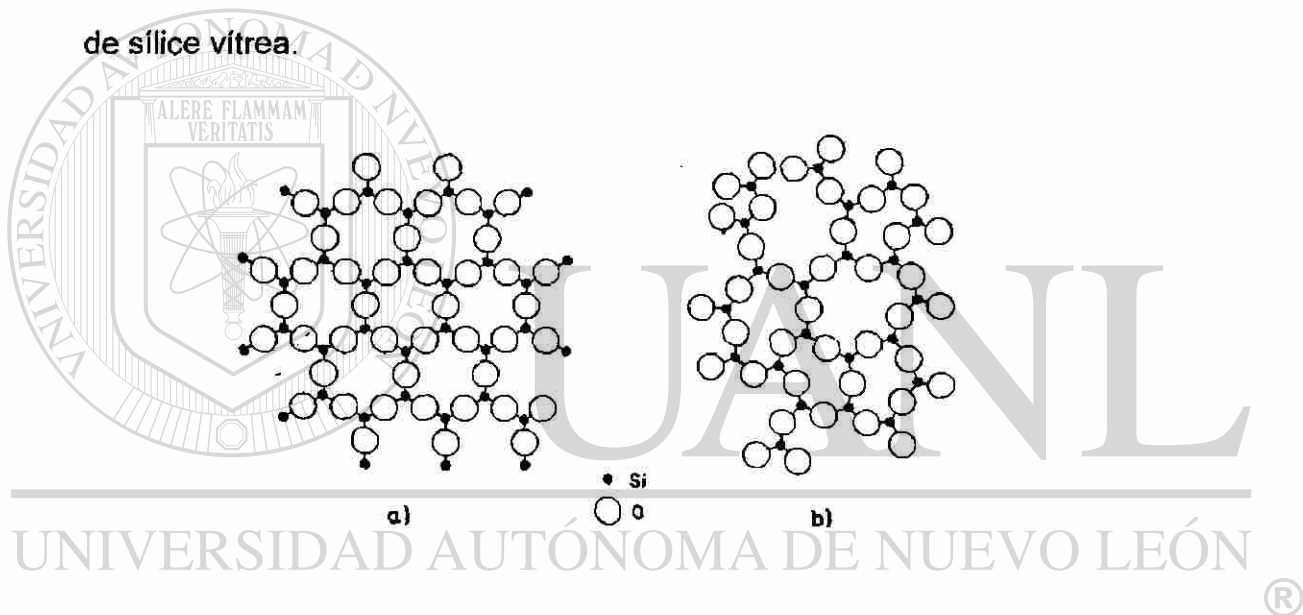


Figura 1 Diferencias entre SiO₂ cristalino y vítreo. En a) se representa el esquema de la red cristalina de SiO₂ y en b) una red de sílice vítrea [Zachariazen, 1932].

El diagrama de rayos X de la sílice vítrea presenta una banda difusa y ancha, cuya posición corresponde a los ángulos de reflexión de las líneas de uno de los polimorfos de la sílice cristalina. La fase que se observa es la cristobalita que es el polimorfo que se forma a la temperatura en que el vidrio

alcanza su rigidez [Randall, et al. 1930]. Un ejemplo de un análisis por difracción de rayos X que se obtuvo de un vidrio sódico-cálcico comercial se presenta en la Figura 2.

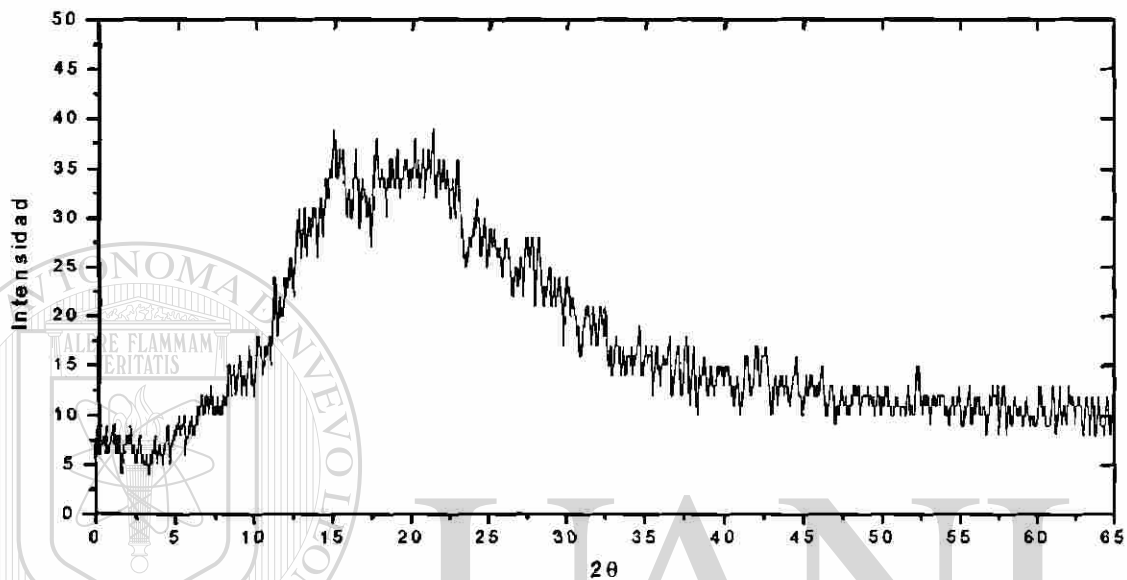


Figura 2 Diagrama por difracción de rayos X correspondiente a un vidrio sódico-cálcico comercial.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
1.2.3 Estado Vítreo
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Una característica primordial y básica para describir un material vítreo lo representa la región denominada “transición vítrea”, que se define como el intervalo de congelamiento que ocurre a una cierta temperatura, denominada Temperatura de transición vítrea (T_g), que se encuentra en la intersección de la curva del estado vítreo y la curva de líquido superenfriado, como se muestra en la gráfica de entalpía con la variación de la temperatura (Figura 3). En esta ilustración se presentan tres caminos que puede seguir un material al disminuir

la temperatura, de los cuales se obtiene, como consecuencia, un material cristalino (a) o uno vítreo (b y c) [Shelby, 1997]:

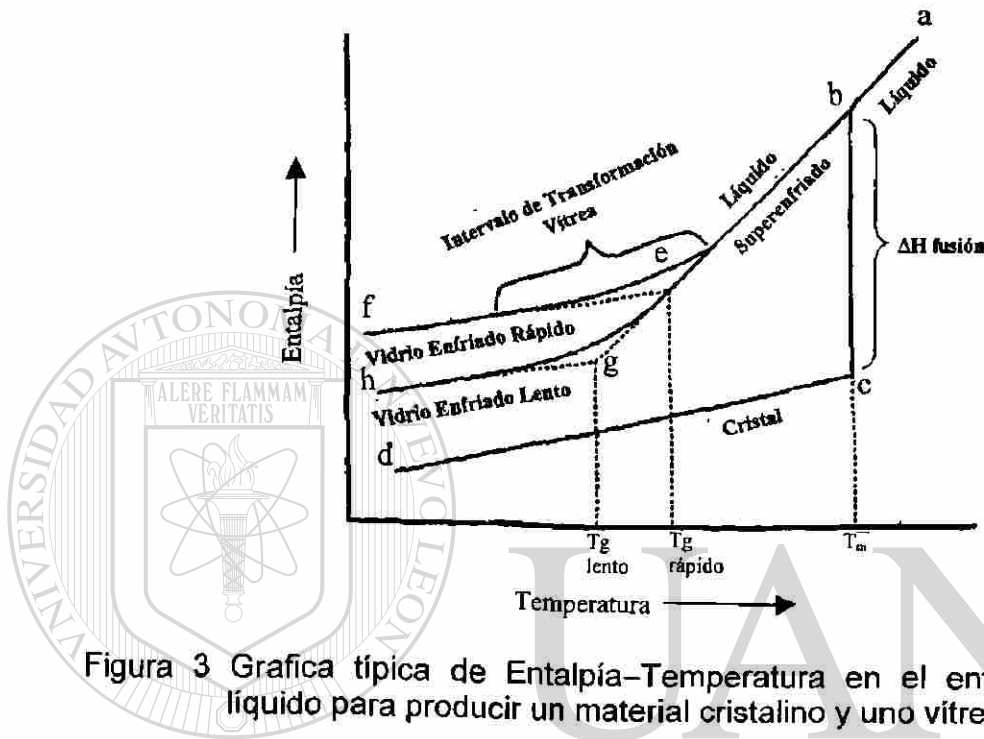


Figura 3 Gráfica típica de Entalpía-Temperatura en el enfriamiento de un líquido para producir un material cristalino y uno vítreo [Shelby, 1997].

a) El camino *abcd*, en donde el intervalo *b* → *c* se mantiene a una temperatura constante, y es conocida como temperatura de fusión (T_m) y que corresponde al proceso de cristalización.

b) El camino *abef*, donde se representa el enfriamiento rápido de un cuerpo vítreo. La T_g corresponde a la intersección entre la curva del líquido superenfriado y la del vidrio formado rápidamente, denominado T_g rápida (línea discontinua en el eje de las abscisas).

c) El camino *abgh*, correspondiente al enfriamiento lento de un vidrio. La T_g correspondiente se señala en la gráfica como T_g lento.

La temperatura de transición vítrea (T_g), representa la frontera entre la forma plástica–viscosa y la forma rígida de un cuerpo vítreo, independiente de su composición y dependiente de la velocidad de enfriamiento del material y le corresponde un valor de viscosidad de $\cong 10^{11.3}$ Pa s [NIST 710, (1962)].

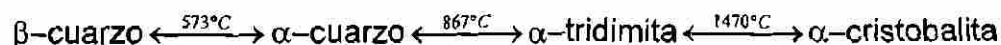
1.2.4 Materias Primas para la Fabricación de Vidrio Sódico–Cálcico

Las materias primas para la fabricación del vidrio sódico–cálcico, se pueden clasificar en cuatro grupos principales considerando el papel que desempeñan durante el proceso de fusión [Fernández Navarro, 1991].

a) *Especies formadoras de vidrio* (vitrificantes). Estos materiales forman la matriz del vidrio, que en el caso del vidrio sódico–cálcico es la sílice (SiO_2).

La sílice es el constituyente mayoritario en los vidrios comerciales y comprende tres cuartas partes de su composición. Se presenta en diferentes formas polimórficas y se han llegado a identificar hasta 22 diferentes fases. Entre las más comunes que son cristalinas se encuentran: cuarzo, tridimita y cristobalita.

Los intervalos térmicos de estabilidad de estas fases fueron determinados por Fenner en 1914 según el siguiente esquema:



La sílice es el compuesto más abundante de la corteza terrestre, está constituida por el 60 % ya sea en forma libre o combinada, forma parte de minerales, rocas y de restos de origen orgánico; sin embargo, es la arena de cuarzo la que se utiliza principalmente en la industria del vidrio. El uso de las arenas se ve limitada por tener que cumplir con las normas de calidad que exige la industria del vidrio, entre ellas, las características químicas, mineralógicas y granulométricas.

La proporción de sílice en la arena, según la *British Standard* debe ser mayor de 99.5 % y nunca inferior a 98.5 % [B.S. 2975, (1958)]. Además, el tamaño de los granos debe ser menor de 0.3 mm para favorecer la disolución en el fundido. Con frecuencia va acompañada de cantidades importantes de feldespato ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), caolín ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y otros minerales que son eliminados con diversos tratamientos como lavado, flotación y separación magnética y/o eléctrica. El efecto nocivo que presentan estos minerales es el color, debido a la presencia de algunos iones como el cromo, hierro o manganeso entre otros.

b) *Fundentes* (óxidos modificadores). Son óxidos que al romper los enlaces Si-O reaccionan con la materia prima bajando considerablemente el punto de fusión. De todos los óxidos alcalinos el de sodio (Na_2O) es el que se encuentra en mayor proporción en los vidrios comerciales (alrededor del 15 %). La fuente de obtención de este óxido es el carbonato de sodio, comúnmente llamado soda (Na_2CO_3) y que se obtiene comúnmente por el método Solvay.

c) *Estabilizantes*. Estos compuestos tienen como función mejorar las propiedades físicas y químicas en el producto; un ejemplo es el óxido de calcio (CaO). La materia prima comúnmente utilizada para obtener este óxido es la caliza natural. Este mineral es muy abundante en la naturaleza y se encuentra bajo dos formas cristalinas: la calcita y la aragonita. Debido a su origen biogénico, suelen presentar una composición muy pura y homogénea, algunas veces presentan impurezas de sílice (SiO₂), alúmina (Al₂O₃) y óxido de hierro (Fe₂O₃). La presencia de éste último óxido es el más indeseable para la industria del vidrio debido a que origina color en el material. Según la norma B.S. 3108-1980, las calizas para la fabricación del vidrio deben contener un mínimo de 55.2 % de CaO y en cuanto a impurezas, la concentración de Fe₂O₃ no debe ser mayor de 0.035 %. Además, no debe estar presente ningún otro elemento colorante del vidrio y el contenido de materia orgánica debe ser menor de 0.1 %. El residuo insoluble en ácido clorhídrico, incluyendo la sílice, debe mantenerse por debajo del 1 %. De las otras impurezas que pueden encontrarse en los minerales tales como: manganeso, plomo, azufre y fósforo, la concentración máxima de estos compuestos considerados individualmente debe ser menor de 0.1 %, expresados en forma de óxidos.

d) *Componentes secundarios*. Estos materiales mejoran la calidad del vidrio. Entre ellos se encuentran los afinantes, colorantes, decolorantes, opacificantes, etc.

- **Afinantes**: minimizan la formación de burbujas en el producto, el más común es el sulfato de sodio (Na₂SO₄).

- **Decolorantes:** utilizados para neutralizar colores, especialmente el que se produce por la presencia de hierro. Ejemplos: el selenio (Se), óxido de cobalto (CoO), dióxido de manganeso (MnO₂) y compuestos de tierras raras.
- **Colorantes:** proporcionan color al vidrio. Se puede utilizar óxidos o sales de hierro, cobalto, níquel, manganeso, cobre, cadmio y cromo entre otros.
- **Agentes oxidantes:** promueven el estado más elevado de oxidación, se añade el nitrato de potasio (KNO₃), óxido arsénico (As₂O₅), etc.
- **Agentes reductores:** sirven para aumentar la capacidad del horno, entre ellos se encuentra el carbón, el azufre y los sulfuros.

La mezcla de una carga de materia prima en los hornos de vidrio consta de 4 a 6 ingredientes: arena como fuente de SiO₂, caliza como fuente de CaO, además carbonato de sodio, bórax (Na₂B₄O₇), feldespatos, compuestos de

plomo y bario, etc. Los vidrios sódico-cálcicos para la producción de envases presenta como principales componentes: 65–71 (% mol) de SiO₂, 12–16 % de Na₂O y 8–9.5 % de CaO. Para la fabricación del vidrio plano se agrega además MgO (4 a 5 % mol). Con el fin de mejorar la calidad del vidrio participan algunos compuestos (componentes secundarios) como la alúmina y el sulfato de sodio que proporcionan características físicas específicas.

1.2.5 Las Burbujas en los Vidrios Sódico-Cálcicos

Los vidrios sódico-cálcicos comerciales, se caracterizan por una completa disolución de los reactivos (*batch-free time*) y remoción de las burbujas (*fining time*). Estos procesos están controlados, por el tiempo que requiere el horno para que todo el material cristalino se convierta en estado líquido y además el tiempo necesario para la remoción de las burbujas. La reducción de estos tiempos de estadía dentro del horno es importante, porque permite disminuir el tiempo total de producción de vidrio [Shelby, 1997].

Para obtener la completa disolución del material cristalino depende de un gran número de factores entre ellos la composición, el origen de los componentes, la homogeneidad, la distribución del tamaño de partícula y la temperatura, entre otros. Por otro lado, el tiempo requerido para la eliminación de burbujas depende en gran proporción del tamaño de la burbuja. Una burbuja

grande se puede desplazar hacia la superficie y reventarse, mientras que las pequeñas conocidas como semillas se contraen y se disuelven en el fundido.

La velocidad de eliminación de una burbuja que se desplaza a la superficie está controlada por la viscosidad, densidad y radio de la burbuja descrita por la Ley de Stokes en la siguiente ecuación.

$$V_B = 1/3 a^2 g (\rho_1 - \rho_2) / \eta_2 \quad (1.1)$$

Se tiene que V_B es la velocidad de la burbuja (m/s), a es el radio de la burbuja (m), g es la constante de gravedad (9.8 m/s^2), ρ_1 es la densidad del gas dentro de la burbuja (usualmente no considerado) (kg/m^3), ρ_2 es la densidad del

fundido (kg/m^3) y η_2 es la viscosidad del fundido (Pa s). De acuerdo a la ecuación anterior las burbujas salen con mayor velocidad del fundido cuando la viscosidad es pequeña. Además, la velocidad es directamente proporcional al cuadrado del radio de la burbuja; por lo tanto, la velocidad aumenta con el incremento del tamaño de la burbuja.

1.3 Diagrama de Fases

Los diagramas de equilibrio de fases son gráficos que muestran la relación entre la temperatura (ocasionalmente la presión) y la composición de fases o mezclas existentes bajo ciertas condiciones de equilibrio termodinámico. En los diagramas de equilibrio de fases se puede extraer información sobre el efecto de la temperatura en los sólidos, la composición donde existen las fases o la mezcla de ellas, las reacciones que pueden o no ocurrir entre las fases hasta llegar al equilibrio o a la estabilización con el tiempo de reacción [Bergeron y Risbud, 1997; West, 1985].

Los diagramas de fases son la base de la química del estado sólido, ya que proporcionan la posibilidad de inferir si ocurre o no una reacción química a una temperatura o presión determinada.

Para poder comprender y predecir las reacciones que tienen lugar por estado sólido en las diferentes temperaturas de tratamiento térmico, es necesario conocer las relaciones de equilibrio y cinética de reacción. El primer aspecto se relaciona con la termodinámica química y nos indica la dirección en

que un sistema evoluciona bajo determinadas condiciones. El segundo aspecto depende de la cinética química y nos informa sobre el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio.

El principio fundamental que rige las condiciones de equilibrio entre las fases es el expresado por la regla de las fases de Gibbs, la cual establece que: *En todo sistema en equilibrio, el número de fases más los grados de libertad deben ser iguales al número de componentes más dos* ($F + P = C + 2$). Con esta regla es posible representar y determinar el equilibrio que existe entre las fases como una función de la temperatura, presión y composición.

Debido a que los procesos cerámicos se llevan a cabo a presión atmosférica, este factor se puede considerar prácticamente constante. Por lo tanto, las únicas variables a considerar serán la composición y la temperatura, entonces la ecuación que representa la regla de las fases de Gibbs se reduce a fijar solo una variable, obteniéndose lo siguiente $F + P = C + 1$. Esta ecuación

define las condiciones de equilibrio heterogéneo en sistemas condensados. Si bien en estos casos el número de variables queda reducido a dos, la aplicación de los diagramas de equilibrio en los procesos cerámicos sigue siendo compleja por la presencia de al menos cinco componentes participantes en menor o mayor proporción. Sin embargo, a menudo es posible seleccionar tres componentes que representen la totalidad del sistema; de esta forma un problema complejo se puede reducir al estudio de un diagrama ternario.

Uno de los obstáculos en la aplicación de los diagramas de equilibrio en los materiales cerámicos, ha sido la creencia de que el equilibrio no podía

alcanzarse a menos que existiera fusión completa o una gran cantidad de líquido presente; otro es el desconocimiento para extraer la información que proporcionan los diagramas de equilibrio de fases, por la gran mayoría de los trabajadores en la industria cerámica y vítrea [Pannhorst, 1998].

La información que nos proporciona un diagrama de equilibrio es:

- La constitución mineralógica del producto, a cualquier temperatura.
- La temperatura inicial de formación de la fase líquida.
- La variación del contenido de líquido y de la composición del mismo, con la temperatura.
- La solubilidad química de un componente o fase en otro, a diversas temperaturas.
- La proporción en peso de las diferentes fases sólidas y líquidas en equilibrio a cualquier temperatura.

Para una mayor comprensión de los diagramas de fases, es necesario

definir algunos conceptos utilizados para su análisis como son: el triángulo de compatibilidad, los campos primarios, los puntos invariantes, etc [Levin, y col, 1964].

Triángulos de compatibilidad: son subdivisiones triangulares dentro del triángulo general que indican las fases compatibles en el equilibrio, es decir, las fases que coexisten indefinidamente en el estado sólido, siempre y cuando la temperatura que se considere se encuentre por debajo de la formación inicial de líquido.

La fusión, es el proceso que por la acción del calor, una o más fases cristalinas se transforman en uno o más líquidos. *La solidificación* se considera el proceso inverso, consecuencia del enfriamiento. Cuando una composición cristalina funde, puede hacerlo de dos formas diferentes dando un líquido de idéntica composición química a una temperatura determinada, en cuyo caso se dice que la fusión es *congruente*; o bien transformarse por acción del calor en otra fase sólida y una fase líquida, ambas con una composición química diferente de la sustancia inicial. En este caso se dice que la fusión es *incongruente*. Los valores de la temperatura y la composición en los cuales se producen estos procesos en un sistema, reciben el nombre de punto *eutético* para el primer caso y *peritético* para el segundo, y ambos se denominan *puntos invariantes*.

Los puntos eutéticos y peritéticos de un sistema se pueden diferenciar por su ubicación dentro del diagrama. Un eutético siempre se encuentra dentro del triángulo de compatibilidad cuyos vértices corresponden a las fases ternarias en el equilibrio, y si este punto se encuentra fuera del triángulo se trata de un peritético. La temperatura eutética siempre es menor que la peritética y en el diagrama de fases se marca con una flecha, indicando la dirección que tienen las curvas univariantes

Región de fase primaria es la superficie donde cristaliza una fase sólida única que se encuentra en equilibrio con un líquido. Las curvas de temperatura que limitan las regiones de fase primaria reciben el nombre de *curvas univariantes*. En estas curvas coexisten dos fases sólidas con un líquido.

Por cada tres fases que coexisten en un triángulo de compatibilidad se corresponde un punto invariante en el cual coinciden los campos primarios de las tres fases. La temperatura de este punto, independientemente de si cae fuera o dentro del triángulo, proporciona la temperatura a la cual tiene lugar la primera aparición de líquido para todas las composiciones que están dentro del triángulo. En resumen, cada triángulo de compatibilidad tiene su propia temperatura y composición de formación inicial de líquido en el punto invariante.

Considerando que el vidrio sódico-cálcico está constituido por tres componentes mayoritarios soda, cal y arena; por consiguiente, el presente trabajo se ha desarrollado considerando como base los siguientes diagramas de fases:

- Ternario $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$
- Binarios $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$, $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ y $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{CaSiO}_3$.

1.3.1 Sistema Ternario $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$

Los conocimientos sobre el diagrama de fases del sistema $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ dentro de la región que contiene menos del 50 % molar de SiO_2 son muy escasos; sin embargo, la región que contiene mayor cantidad de sílice ha sido estudiada extensamente debido al gran interés industrial que presenta. Inicialmente, fueron Morey y Bowen quienes en 1925 proponen el primer diagrama de fases; siendo un estudio preliminar dado que no incluye todas las fases binarias y ternarias que se conocen actualmente. Fue hasta la década de

los setenta que Shahid y Glasser, 1970, estudiaron el campo primario del compuesto $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$ y descubrieron la fase $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_9$ de fundamental importancia para la tecnología del vidrio y posteriormente presentaron el diagrama de fases de la región formadora de vidrio dentro del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ [Shahid y Glasser, 1971].

Este diagrama se construyó a partir de la devitrificación de vidrio y muestra la formación de cuatro compuestos ternarios: $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$, y $\text{Na}_4\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, reportados con anterioridad por Morey y Bowen en 1925, además de la fase $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12}$ descubierta en 1970 por Shahid y Glasser. Sobre la línea $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, se encuentran los compuestos $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ y el nuevo silicato $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$ descubierto en 1965 por Williamson y Glasser. Estos seis compuestos, junto con los metasilicatos de sodio (Na_2SiO_3), calcio (CaSiO_3) y los correspondientes polimorfos son las fases que forman el área de interés industrial donde se producen los vidrios sódico-cálcicos (Figura 4).

Haciendo referencia al sistema $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{CaSiO}_3-\text{SiO}_2$ en la figura 4 se observa que existen nueve triángulos de compatibilidad con sus correspondientes puntos invariantes comprendidos entre las siguientes fases:

1. $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ un eutéctico a 821°C .
2. $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9-\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ un peritético a 827°C .
3. $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9-\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_9$ un peritético a 785°C .
4. $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_9-\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12}$ un peritético de 785°C .

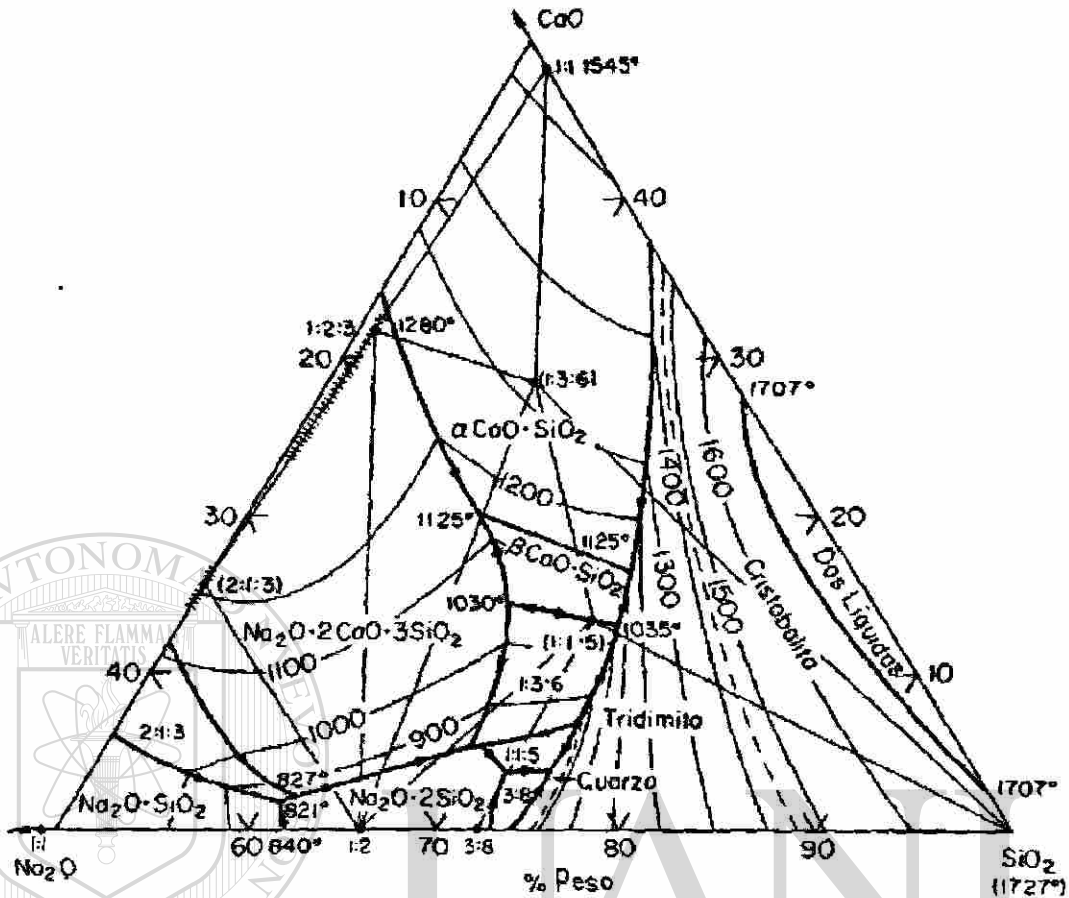


Figura 4 Sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ [Shahid y Glasser, 1971].

5. $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12} - \text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$ un eutéctico a 755°C .

6. $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19} - \text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12} - \text{SiO}_2$ un eutéctico a 755°C .

7. $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12} - \text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_9$ un peritético a 827°C .

8. $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16} - \text{CaSiO}_3$ un peritético 1035°C .

9. $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9 - \text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16} - \text{CaSiO}_3$ un peritético 1030°C .

Esta región se encuentra subdividida en diez superficies limitadas por las curvas univariantes, que corresponden a la cristalización primaria de cada una de las fases que se indican a continuación Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$, SiO_2 , $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$, αCaSiO_3 , βCaSiO_3 y la $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12}$.

1.3.2 Diagrama Isotérmico a 770 °C del Sistema Na₂O – CaO – SiO₂

En la figura 5 se muestra el diagrama isotérmico a 770 °C [Moir y Glasser, 1974]. En este diagrama se presentan los triángulos de estabilidad del sistema Na₂SiO₃ – CaSiO₃ – SiO₂ y dos regiones de solución sólida comprendidas entre las fases Na₂Si₂O₅ – Na₂Ca₂Si₃O₉ y Na₂Ca₂Si₃O₉ – Na₂Ca₃Si₆O₁₆. Además, contiene una amplia región meta estable cuyos vértices lo constituyen las fases Na₂Si₂O₅, Na₂CaSi₅O₁₂ y SiO₂. La fase líquida se encuentra en equilibrio con las fases Na₂CaSi₅O₁₂, SiO₂, Na₂Si₂O₅, Na₆Si₈O₁₉. Este diagrama y el de la Figura 4 fueron considerados para la selección de las composiciones estudiadas en el presente trabajo.

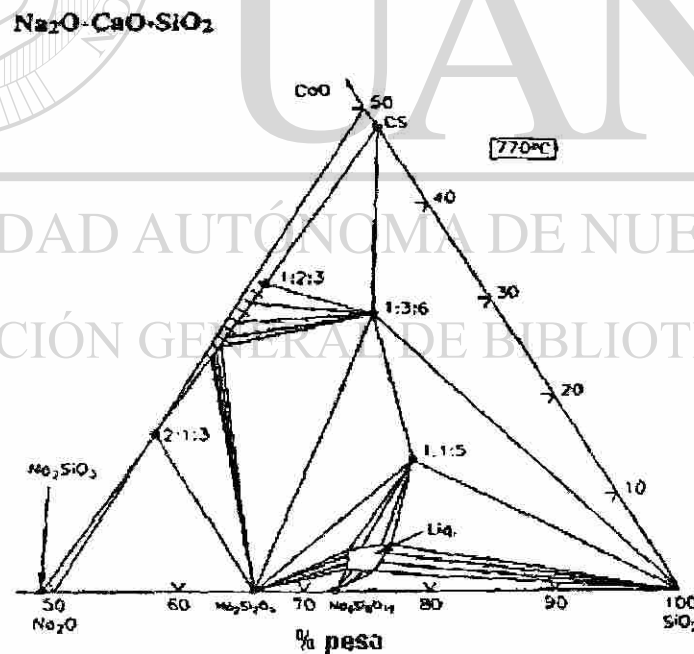


Figura 5 Sistema Na₂O–CaO–SiO₂ a 770 °C [Moir y Glasser,1976].

1.3.3 Sistema $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{CaSiO}_3$

Se presenta el diagrama binario correspondiente a los metasilicatos, debido a que se eligieron tres composiciones en esta unión para desarrollar este trabajo de investigación.

Este diagrama presenta la región de formación de dos fases estables: $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ a partir de 750°C que tiene un punto de fusión incongruente a $1,149 \pm 3^\circ\text{C}$ y la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ cuyo punto de fusión es congruente a $1,289 \pm 1^\circ\text{C}$. Los polimorfos de alta y de baja temperatura de este último compuesto forman una amplia región de solución sólida (Figura 6)

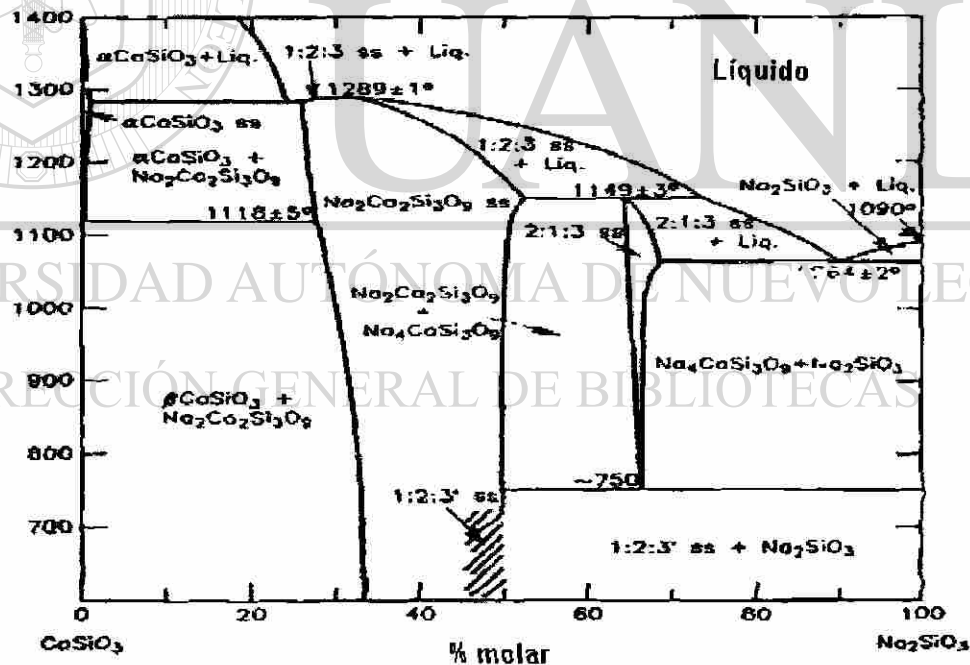


Figura 6 Equilibrio de fases del sistema $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{CaSiO}_3$ [Moir y Glasser, 1974]

1.3.4 Diagramas de Fases Binarios $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ y $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$.

A) El diagrama de fases $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ (Apéndice C) fue reportado inicialmente por F.C. Kracek en 1930 identificando en la región rica en sílice sólo el metasilicato de sodio, cuyo punto de fusión congruente es a $867\text{ }^\circ\text{C}$. Hacia la región del sílice pura presenta un peritético a $\approx 790\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, Williamson y Glasser estudiaron el sistema binario $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ en 1965 y en la misma región reportan la formación del compuesto $\text{Na}_5\text{Si}_8\text{O}_{19}$. Este nuevo compuesto tiene punto de fusión incongruente a $808 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ y se descompone a $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ y cuarzo, a $700 \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$.

B) Diagrama $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ (Apéndice D). Este diagrama reportado por Phillips y Muan en 1959 está constituido por dos óxidos refractarios cuyos puntos de fusión se encuentran a $1723\text{ }^\circ\text{C}$ para la sílice y $\sim 2570\text{ }^\circ\text{C}$ para el CaO . La única fase binaria es la que se encuentra en el ternario de la figura 4, el CaSiO_3 que presenta punto de fusión congruente a $1544\text{ }^\circ\text{C}$ y un punto eutéctico hacia la región rica en sílice a $1426\text{ }^\circ\text{C}$.

C) Diagrama $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$ (Apéndice E). La región rica en sodio es de interés por la reactividad que presenta [Roth, et al. 1981], se reporta la formación del carbonato doble de sodio y calcio $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ (Nyerereite) cuya estabilidad se encuentra a partir de $335\text{ }^\circ\text{C}$. Además se presenta un punto eutéctico entre el Na_2CO_3 y el $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ a $725\text{ }^\circ\text{C}$.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

Con fundamento en los antecedentes descritos el objetivo general de éste trabajo de investigación fue:

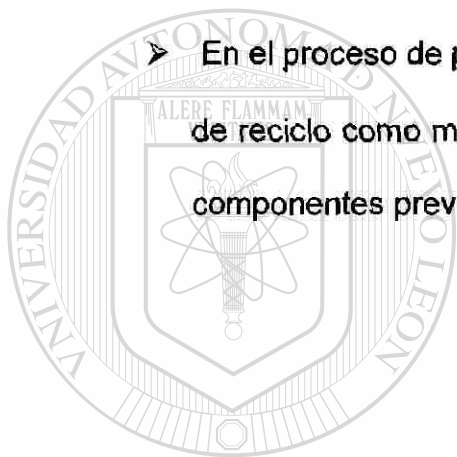
Proponer nuevas formulaciones para la fabricación del vidrio sódico-cálcico en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, que favorezcan la reacción total sólido-sólido de la sílice a temperaturas menores al inicio de la etapa de fusión de la mezcla vítrea.

1.4.2 Objetivos Específicos

1. Analizar el proceso de descomposición y formación de fases al someter las mezclas a un tratamiento térmico sistemático, en composiciones que se encuentran dentro de la región $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9 - \text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9 - \text{SiO}_2$
2. Analizar la reactividad entre los componentes al utilizar materia prima en forma de polvo y compactada (pastillas).
3. Estudiar la reactividad de las fases con relación a la temperatura, adicionando vidrio de reciclado (*cullet*).

1.5 Hipótesis

- Las composiciones que se encuentran en la región de solución sólida de $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ dentro del sistema $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$, favorecerán la reactividad de la sílice libre a temperaturas muy por debajo de la temperatura de fusión del vidrio.
- La reactividad entre los componentes en fase sólida se verá favorecida si se utiliza inicialmente la materia prima en forma compacta.
- En el proceso de producción de vidrio sódico-cálcico, la adición de vidrio de reciclaje como materia prima, permitirá una mayor reactividad entre los componentes previos a la fusión.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS

Los diagramas de fases son una herramienta básica en el estudio de los materiales cerámicos debido a que proporcionan información sobre la estabilidad térmica de las fases, los procesos de fusión, cristalización, existencia de una sola fase o mezcla de ellas, entre otras.

Los vidrios sódico-cálcicos comerciales están constituidos básicamente por Na_2CO_3 , el CaCO_3 y el SiO_2 , por lo tanto fue necesario realizar un análisis profundo en la información que proporcionan los diagramas de fases $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ para poder elegir e identificar aquellas composiciones que promuevan la reacción total de la sílice antes de iniciar la temperatura de fusión

de las mezclas.

Se seleccionaron varias composiciones con bajo contenido de SiO_2 , debido a que contiene amplias regiones de solución sólida y mayor concentración de alcalinos (Na_2O y CaO) que permiten incrementar la reactividad entre los componentes y otras cercanas al compuesto ternario $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12}$ (1:1:5), proporciones que utiliza actualmente la industria en la fabricación de vidrio sódico-cálcico.

Tomando en cuenta estas consideraciones se estudiaron nueve

composiciones dentro del sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, comprendidas entre las fases $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9-\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9-\text{SiO}_2$ (Figura 7). Se consideraron tres regiones, con diferentes contenidos de sílice dependiendo de las características térmicas y estructurales que proporcionan el diagrama binario de Moir y Glasser [1974], y de los ternarios de Shahid y Glasser [1971] y de Moir y Glasser [1976]. Por lo tanto, a continuación se presentan los criterios considerados para elegir la concentración de las composiciones estudiadas.

Para cada región se seleccionaron tres composiciones y se mantuvo el contenido de sílice constante, por lo tanto la proporción entre los óxidos alcalinos fue diferente para cada caso.

a) *50% molar de SiO_2* . En esta concentración de sílice existe una región de solución sólida que involucra las fases $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ y $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$. Se consideró que esta disolución entre sólidos favorecerá la reacción entre las diferentes fases que se formen durante el tratamiento térmico entre 700 y 900°C. Por otro lado, dado que la temperatura de fusión de $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ es a 1150 °C [Moir y Glasser, 1974], permitirá que los componentes reaccionen entre sí en un intervalo de temperatura amplio, antes de que aparezca la fase líquida. Las composiciones seleccionadas fueron las siguientes: $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:2\text{SiO}_2$ (1:1:2), $1.25\text{Na}_2\text{O}:1.75\text{CaO}:3\text{SiO}_2$ (1.25:1.75:3) y $1\text{Na}_2\text{O}:2\text{CaO}:3\text{SiO}_2$ (1:2:3).

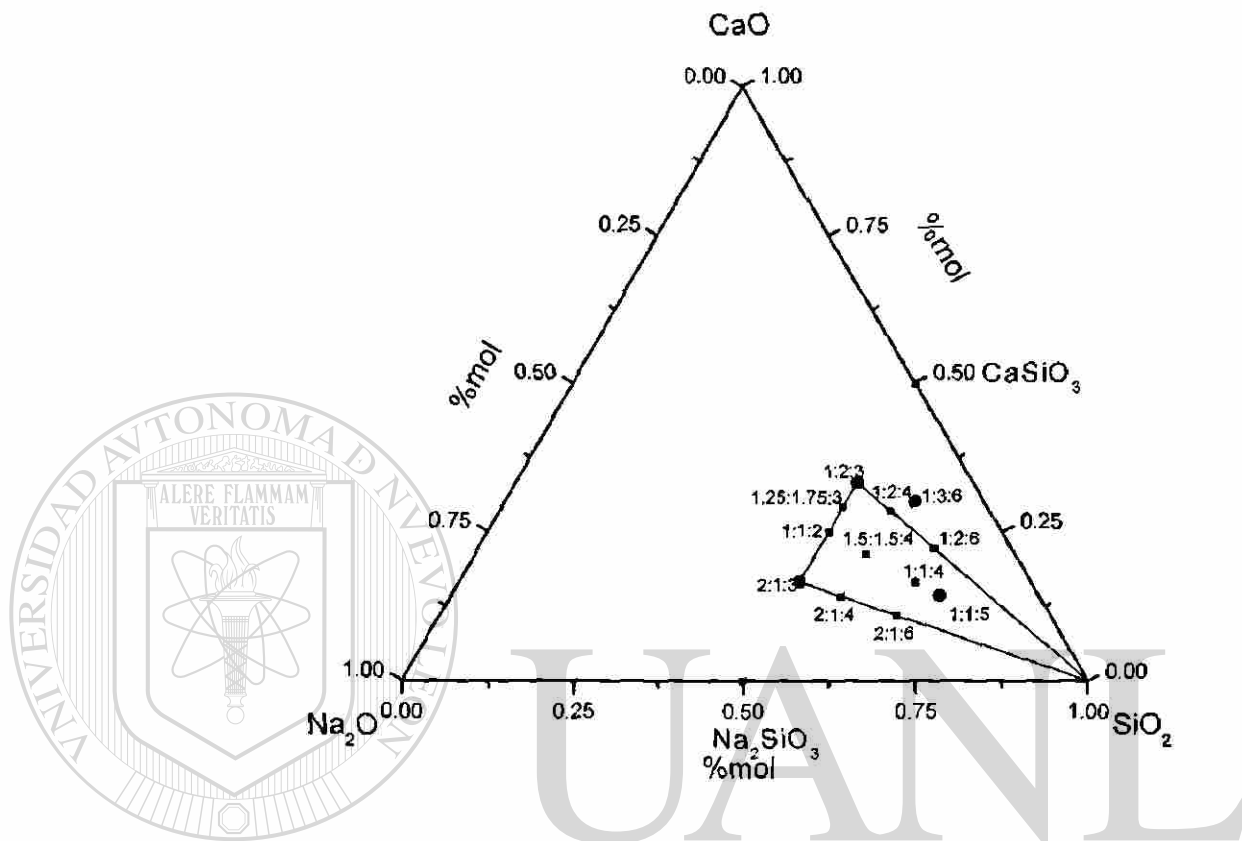


Figura 7 Composiciones estudiadas en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ dentro de la región comprendida por las fases $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9 - \text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9 - \text{SiO}_2$.

b) 57% molar de SiO_2 . Las composiciones con esta concentración de sílice, se seleccionaron porque se encuentran entre dos áreas de soluciones sólidas, que están comprendidas entre las fases $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9 - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ y $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9 - \text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ [Moir y Glasser, 1976]. La temperatura de fusión en ambas regiones es superior a $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Las composiciones estudiadas dentro de esta región fueron: $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ (2:1:4), $1.5\text{Na}_2\text{O}:1.5\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ (1.5:1.5:4) y $1\text{Na}_2\text{O}:2\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ (1:2:4).

c) 66% molar de SiO_2 . Este intervalo presenta un mayor contenido de sílice y se encuentra cerca de la fase $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12}$ que actualmente se utiliza en la fabricación del vidrio [Szczesniewski y Bolio 2000] y su temperatura de fusión es superior a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [Shahid y Glasser, 1971]. En esta región se analizaron las siguientes composiciones: $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:6\text{SiO}_2$ (2:1:6), $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ (1:1:4) y $1\text{Na}_2\text{O}:2\text{CaO}:6\text{SiO}_2$ (1:2:6).

Estas nueve composiciones se hicieron reaccionar por estado sólido con un tratamiento térmico controlado. Las muestras se analizaron aplicando dos métodos en la preparación de las muestras como polvo y además se compactaron en forma de pastillas; posteriormente se realizó la caracterización identificando las fases en las diferentes etapas del proceso.

2.1 Reacción por Estado Sólido Utilizando Reactivo Analítico

2.1.1 Tratamiento Térmico

La parte inicial del trabajo experimental consistió en la preparación de las nueve composiciones antes señaladas, utilizando los reactivos de grado analítico Na_2CO_3 , CaCO_3 (ambos Backer) y SiO_2 (Aldrich), todos con una pureza mayor de 99 %. Para cada composición se hicieron dos mezclas separadas de aproximadamente 20 g, se molieron en un mortero de ágata con acetona hasta la evaporación total del solvente. Se prepararon dos tipos de

muestras para cada composición. La primera serie se compactó en forma de pastillas utilizando una prensa hidráulica (Imperial, modelo 2000), mediante la aplicación de una presión de 3 toneladas por cm^2 durante un minuto. El diámetro de las pastillas era de 1 cm y un peso de 1 g. La segunda serie de mezclas se utilizó directamente como un polvo.

Las mezclas, con y sin compactar se colocaron individualmente en crisoles de porcelana. Se sometieron a un tratamiento térmico de calentamientos sucesivos desde 400 hasta 900 °C, con incrementos de temperatura de 50 °C, manteniendo las muestras durante seis horas en cada intervalo de temperatura, el tiempo total de calentamiento fue de 66 horas. El tratamiento térmico se efectuó en una mufla (modelo Lindberg), con un intervalo de temperatura estable desde 100 hasta 1100 °C y con una incertidumbre de $\pm 2^\circ\text{C}$. El proceso de calentamiento se llevó a cabo a presión atmosférica y se realizó simultáneamente para los dos tipos de preparación de muestras (polvos

y pastillas). Es importante señalar que se registró el peso antes y después de cada tratamiento térmico, con el fin de cuantificar la posible volatilización del carbonato de sodio.

Se realizó el análisis cualitativo y semicuantitativo de las fases policristalinas que se formaron durante el proceso de la reacción por difracción de rayos X. Para detectar la presencia de la fase líquida en los tratamientos cercanos a la fusión se utilizó un microscopio óptico con luz polarizada. Las características de los instrumentos utilizados se describen en los siguientes apartados.

2.2 Caracterización de las Mezclas

2.2.1 Difracción de Rayos X

La identificación y el análisis de las fases presentes en cada etapa del tratamiento térmico se realizaron utilizando la técnica de difracción de rayos X, por el método de polvos. Estos estudios se efectuaron con un difractómetro de rayos X (Siemens, modelo D-5000) con geometría Bragg-Brentano y una radiación monocromática de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). El intervalo angular del campo difraccional fue de $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, de tal manera que fue posible analizar las reflexiones de las diferentes fases que se formaron durante el proceso de reacción. La velocidad de registro seleccionada fue de 0.02° con un tiempo de 1s por cada paso. Se utilizó la base de datos de patrones de difracción del ICDD (*International Center for Diffraction Data*) para identificar las fases

formadas durante las diferentes etapas del calentamiento. Para ello, se seleccionó el pico característico y de mayor intensidad de cada fase presente en los difractogramas, que además no estuviera sobrepuesto con algún otro pico que perteneciera a otro compuesto diferente (TABLA III). El análisis semicuantitativo de las fases se obtuvo midiendo el área bajo la curva del pico seleccionado y utilizando el programa de ajuste del perfil de las curvas (*fitting profile*) integrado en los programas de análisis de datos en el difractómetro [ICDD-PDF, 2000].

TABLA III

RELACIÓN DE LOS PICOS CARACTERÍSTICOS PARA IDENTIFICAR LAS FASES PRESENTES EN LAS COMPOSICIONES ESTUDIADAS.

Fase	*PDF No	2θ (°)	Fase	*PDF No	2θ (°)
Na ₂ CO ₃	19-1130	30.17	Na ₂ SiO ₃	16-0818	16.85
CaCO ₃	05-0586	29.43	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	10-0016	44.40
SiO ₂	46-1045	26.66	Na ₄ CaSi ₃ O ₉	37-0282	48.15
α-Na ₂ Si ₂ O ₅	22-1397	23.56	Na ₂ Ca ₃ Si ₂ O ₈	23-0670	33.26
Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	28-1059	14.30	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	22-1455	33.53
CaO	37-1497	37.37	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆	23-0671	29.85

*Número de tarjeta según referencias [ICDD-PDF, 2000]

2.2.2 Microscopía Óptica

La presencia de la fase vítrea se determinó utilizando el microscopio de luz polarizada (Olympus, modelo BX60). Las muestras se analizaron después de cada tratamiento térmico. Para ello, se trituró una pequeña cantidad de material, se colocó sobre un portaobjetos y se añadió una gota de benceno para mantener el vidrio sumergido en un solvente, que tiene un índice de refracción semejante al de los vidrios (1.50) y de esta forma se evite la dispersión de los rayos de luz, permitiendo diferenciar las fases amorfas de las cristalinas.

2.2.3 Análisis Térmico

Se realizaron estudios simultáneos de análisis térmico diferencial (ATD) y

termogravimétrico (ATG) en cada una de las composiciones estudiadas, para determinar los cambios de fases (debidos al polimorfismo, formación de nuevas fases, descomposición, fusión, etc.) y además analizar y registrar las pérdidas en peso con el tratamiento térmico, aplicado a las mezclas durante el proceso de reacción. Estos análisis se llevaron a cabo en un equipo integrado ATD/TG (TA Instruments, modelo SDT-2960) en atmósfera de aire. El programa de calentamiento se realizó a una velocidad de 10 °C/min utilizando α -Al₂O₃ como estándar de referencia.

2.3 Adición de Vidrio de Reciclo

Se seleccionaron las composiciones que presentaran mayor reactividad por estado sólido, antes de la fusión, y se añadió vidrio de reciclo conocido como *cullet*, que fue proporcionado por la industria del vidrio. El vidrio reciclado fue necesario someterlo previamente a un tratamiento de limpieza con agua y jabón, posteriormente se molió en un mortero de porcelana con el fin de obtener un tamaño de partícula entre 425–300 μ m.

La composición del vidrio de reciclo se determinó por fluorescencia de rayos X (DIANO serie 2000) y se observó que está formado por tres constituyentes principales: 70 % de SiO₂, 14 % de Na₂O, 11 % de CaO y pequeñas concentraciones de otros óxidos (TABLA IV).

Debido a que en el proceso de producción de vidrio industrial se agrega

hasta un 50 % de vidrio reciclado, se estudió la influencia que tiene el añadir diferentes cantidades. Se eligieron dos proporciones de 10 y 30 % de vidrio reciclado con tres composiciones diferentes, siendo las siguientes: $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:2\text{SiO}_2$ (1:1:2); $1.25\text{Na}_2\text{O}:1.75\text{CaO}:3\text{SiO}_2$ (1.25:1.75:3) y $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ (2:1:4).

TABLA IV

ANÁLISIS QUÍMICO DEL VIDRIO DE PROCEDENCIA INDUSTRIAL

Óxidos	% peso
SiO_2	70.98
Na_2O	14.22
CaO	11.24
Al_2O_3	2.08
MgO	0.26
Fe_2O_3	0.11
BaO	0.03

Dado que al añadir el vidrio de reciclo se modifica la composición inicial de la mezcla, las composiciones finales se muestran en la TABLA V. Estas mezclas recibieron el mismo tratamiento térmico que las muestras sin adición de vidrio, descrito en la sección 2.1, y se identificaron las fases presentes utilizando la metodología descrita en la sección 2.2.1.

TABLA V

COMPOSICIÓN FINAL DE TRES MEZCLAS AL AGREGAR 10 Y 30 % EN PESO DE VIDRIO DE RECICLO

Composición molar	vidrio % peso	Na ₂ O % peso	CaO % peso	SiO ₂ % peso
1:1:2	0	26.01	23.34	50.44
1:1:2	10	24.92	22.39	52.68
1:1:2	30	22.71	20.06	57.21
1.25:1.75:3	0	21.77	27.57	50.65
1.25:1.75:3	10	21.09	26.03	52.87
1.25:1.75:3	30	19.71	22.91	57.36
2:1:4	0	29.48	13.34	57.17
2:1:4	10	28.07	13.17	58.74
2:1:4	30	24.5	12.96	62.53

2.4 Reacción por Estado Sólido Utilizando Materia Prima de Procedencia Industrial

Se prepararon tres composiciones con materia prima –arena, soda y caliza– de procedencia industrial con las siguientes proporciones de Na₂O, CaO, y SiO₂: (1:1:2), (1.25:1.75:3) y (2:1:4). Estas mezclas recibieron el mismo tratamiento térmico que el aplicado a los reactivos analíticos y que se describen extensamente en la sección 2.1, y los análisis de fases por difracción de rayos X y térmico diferencial como se indica en las secciones 2.2.1, 2.2.2, respectivamente.

La arena y la caliza se molieron en un mortero de ágata para obtener un tamaño de partícula de 325 µm, similar al utilizado en las mezclas con reactivo analítico para realizar un análisis comparativo entre los diferentes tipos de

materia prima utilizada.

La materia prima de procedencia industrial está constituida por tres componentes principales:

- a) arena, como fuente de SiO_2
- b) caliza, que se utiliza como fuente de CaO
- c) soda, como fuente de Na_2O

La caliza y la arena provienen de canteras naturales, mientras que la soda se obtiene por el método Solvay. La determinación de la composición química de estos materiales se llevó a cabo mediante un equipo de fluorescencia de rayos X (modelo DIANO serie 2000) y los resultados se muestran en la TABLA VI.

TABLA VI

ANÁLISIS QUÍMICO DE LA MATERIA PRIMA DE PROCEDENCIA INDUSTRIAL

% peso	SiO_2	Na_2O	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	TiO_2	SO_3
Arena	98.49	0.04	0.04	0.76	0.064		0.26	0.067	
Soda		58.34							
Caliza	1.11		53.75	0.21	0.062	0.92	0.04		0.03

Debido a que la materia prima es de origen industrial, se caracteriza por mostrar una alta heterogeneidad en el tamaño de partícula, por lo tanto, fue necesario determinar este parámetro.

El tamaño de partícula se midió por el método de tamizado. Se utilizaron mallas USA estándar ASTM especificación E-11 con diferentes números de malla en μm : 850, 710, 600, 500, 425, 300, 212, 150, 106, 75, 53 y 45. Se pesaron 20 g de cada uno de los materiales arena (SiO_2), soda (Na_2CO_3) y caliza (CaCO_3) por separado y se tamizaron independientemente a través de las mallas. Se determinó el porcentaje en peso para cada uno de los diferentes tamaños de partícula del material retenido en cada malla, como se muestra en la gráfica de barras (Figura 8).

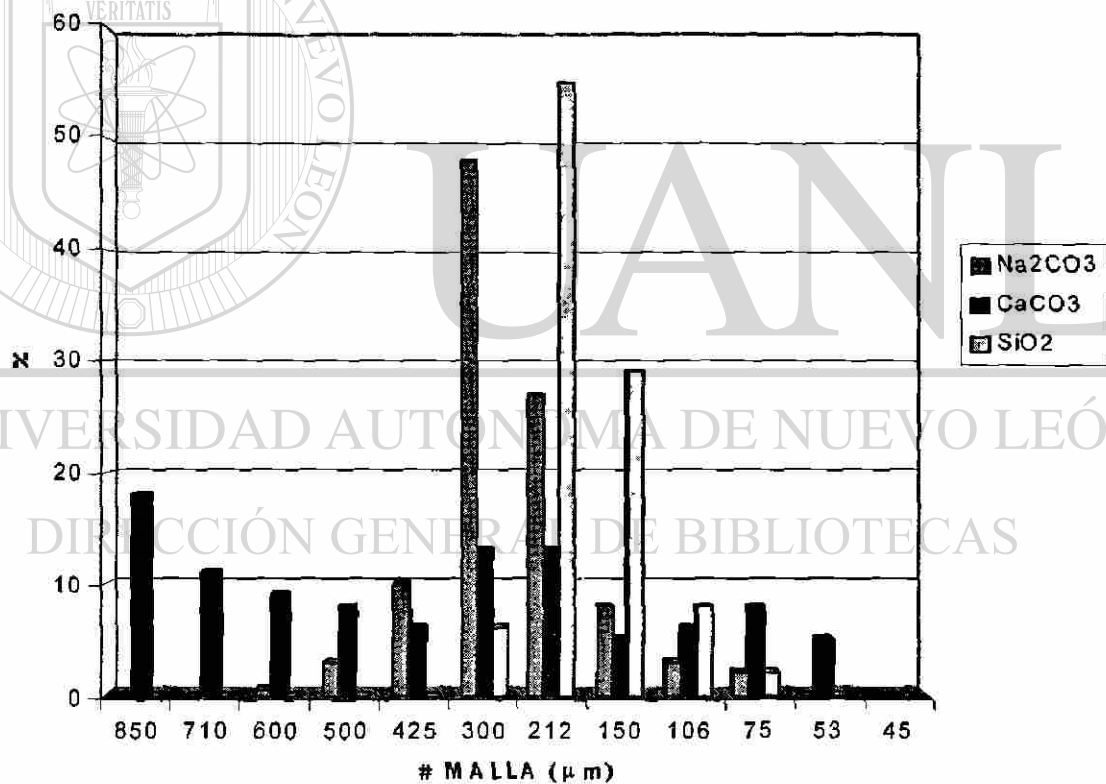


Figura 8 Distribución del tamaño de partícula de la materia prima industrial arena (SiO_2), caliza (CaCO_3) y soda (Na_2CO_3).

La distribución del tamaño de partícula para la arena mostró un porcentaje muy bajo de 7 % para un tamaño de partícula de 300 μm ; la mayor cantidad de partículas se encontraba entre 212 μm y 150 μm con 50 y 20 %, respectivamente; en el 13 % restante se presentaron tamaños menores de 150 μm . En el caso de la soda, el tamaño de partícula mostró una distribución tipo Gaussiana, observándose una mayor proporción dentro del intervalo entre 212 a 300 μm . Por último, la distribución de la caliza fue más homogénea a lo largo de todo el intervalo analizado (entre 5 a 18 %), desde 53 hasta 850 μm .

2.5 Proceso de Obtención de Vidrios

Después que se identificaron las composiciones que muestran una reacción completa del SiO_2 por estado sólido y no presentan la fase vítrea a temperaturas menores de 900 $^\circ\text{C}$, se procedió a calentar el material hasta

alcanzar la fusión total y obtener el vidrio. Sin embargo, fue necesario ajustar la composición de los componentes a la proporción utilizada comúnmente en el proceso industrial, que tiene la siguiente relación molar: 74.1 % SiO_2 , 15 % Na_2O , 10 % CaO y 0.9 % Al_2O_3 . La preparación de esta mezcla final tuvo tres variantes relacionadas con el proceso de dosificación de la materia prima y con el tratamiento térmico.

Las tres mezclas se sometieron a un tratamiento térmico similar al que se utiliza en la fabricación de vidrio industrial, para llevar a cabo la fusión hasta obtener un vidrio. Este tratamiento se realizó en un horno de alta temperatura

programable (CM Furnaces Inc. Bloomfield, N. J. Modelo 1710) con el siguiente perfil de calentamiento que consta de tres etapas: fusión, enfriamiento y finalmente una de recocido (Figura 9).

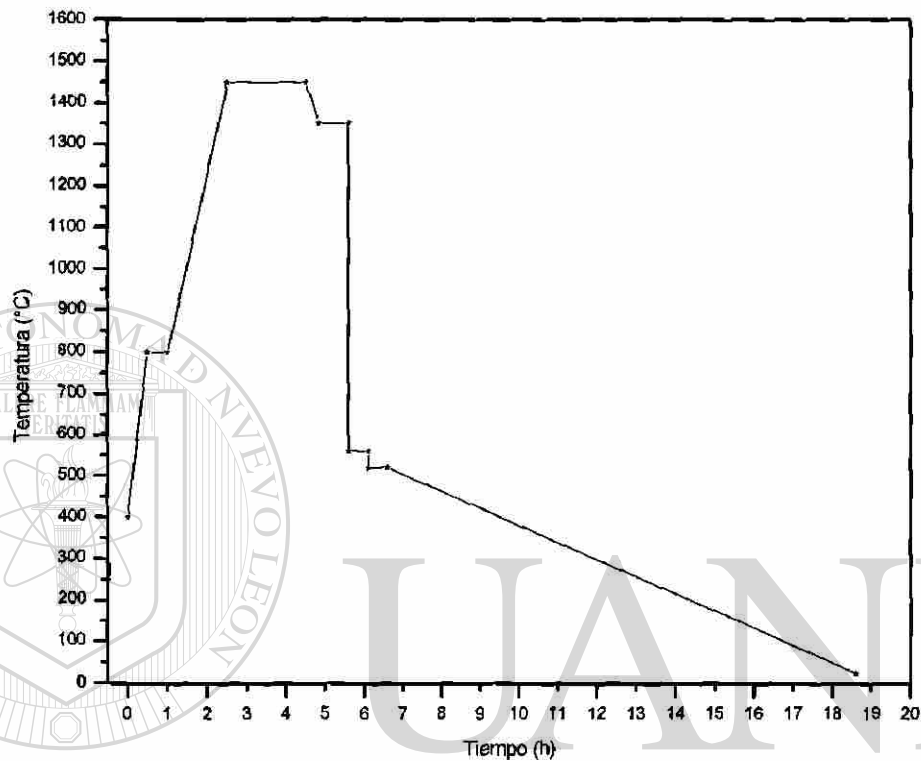


Figura 9 Perfil del tratamiento térmico en la producción del vidrio

1) *Etapa de fusión:* La mezcla se calentó inicialmente a una temperatura de 400°C, a una velocidad de 13.3 °C/min; después se elevó hasta 800 °C y se mantuvo durante 30 minutos. Posteriormente, la temperatura se incrementó desde 800 hasta 1450 °C a una velocidad de 7.2 °C/min, con una estancia de 2 horas a 1450 °C, que es la temperatura de fusión.

2) *Etapa de enfriamiento:* Después de haber fundido el material inicia la etapa de enfriamiento, por lo tanto la temperatura disminuye con un ΔT de 50 °C a

una velocidad de 5 °C/min; se mantuvo la muestra durante 45 minutos a 1350 °C.

3) *Etapa de recocido*: Se transfirió el fundido a una plancha de acero para someterla a la etapa de recocido y se colocó en una estufa previamente calentada a 560 °C y se mantuvo la temperatura constante durante 20 minutos. Posteriormente, se continuó disminuyendo la temperatura progresivamente hasta 520 °C (durante 20 minutos) y finalmente se dejó enfriar lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente. La última etapa de enfriamiento tiene una duración de 12 horas.

Se analizó la composición química por fluorescencia de rayos X del producto final y se midieron algunas propiedades físicas para determinar la calidad del vidrio. Los parámetros analizados fueron: el punto de suavizado, el de recocido superior e inferior (característicos de los puntos fijos de viscosidad) y la densidad. El punto de suavizado se obtuvo con un equipo Harrop (modelo

SP1A) aplicando la norma ASTM C338 – 73 (revisado 1988). Los puntos de recocido superior e inferior, se obtuvieron según la norma ASTM C336 – 71 (revisado en 1991) utilizando un horno Tem-Press Research. Por último, la densidad se midió con un comparador de densidad por el método de flotación ASTM C 729 – 75 (revisado 1990).

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados del análisis cualitativo y semicuantitativo realizados en las diferentes composiciones estudiadas, dentro de la región $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9\text{-Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9\text{-SiO}_2$ (Figura 7), con el fin de determinar la evolución de la formación de las fases cristalinas y de la fase vítrea durante el tratamiento térmico. Se emplearon dos metodologías en el tratamiento de la materia prima, en forma compacta y como polvo. Estos estudios se realizaron utilizando las técnicas de difracción de rayos X, microscopía óptica y análisis térmico.

Las muestras se prepararon mezclando los reactivos analíticos en las proporciones correspondientes a las composiciones seleccionadas, considerando los diagramas de fases publicados por Shahid y Glasser en 1971 y por Moir y Glasser en 1974 y 1976 (Figuras 4-6 del capítulo 1). Se analizó la influencia en el avance de las reacciones, de la adición de bajas concentraciones de vidrio de reciclaje con un 10 y 30 % en peso, en las composiciones que tuvieran la mejor reactividad sólido-sólido, esto es, que no mostraran la presencia de sílice libre a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión. Las mezclas vítreas con adición de vidrio de reciclaje se prepararon utilizando reactivo analítico y materia prima de procedencia industrial. En la

última sección se presenta el proceso de fusión de tres vidrios utilizando materia prima de origen industrial que fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos en la etapa de pre-calcinación. La fórmula final para las tres mezclas fue la misma: 74.1 % SiO_2 , 15 % Na_2O , 10 % CaO y 0.9 % Al_2O_3 .

3.1 Estudio de las Reacciones en Fase Sólida Utilizando Reactivos Analíticos

Se seleccionaron nueve composiciones con tres diferentes contenidos de sílice de 50, 57 y 66 % molar. Fijando la concentración de SiO_2 se eligieron tres composiciones variando la relación $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}$ desde 0.5 hasta 2. Las mezclas se prepararon utilizando reactivo analítico y se hicieron reaccionar en forma de polvo y compactadas en pastillas. Posteriormente, recibieron un tratamiento térmico de calentamientos sucesivos desde 400 hasta 900 °C antes de alcanzar

la fusión del material. Este proceso se llevó a cabo en un total de 66 horas y se describe extensamente en la sección 2.1 del capítulo 2. Los análisis cualitativo y semicuantitativo se efectuaron por difracción de rayos X y después de cada tratamiento térmico se observaron en el microscopio óptico para identificar la temperatura de formación de la fase vítrea.

3.1.1 Composiciones con 50 % Molar de SiO₂

En la región con bajo contenido de sílice se estudiaron tres composiciones: 1Na₂O:2CaO:3SiO₂ (1:2:3), 1.25Na₂O:1.75CaO:3SiO₂ (1.25:1.75:3) y 1Na₂O:1CaO:2SiO₂ (1:1:2).

A partir del análisis por difracción de rayos X se observó en los difractogramas la formación de cal y de varias fases binarias como el bicarbonato doble de sodio y calcio, el metasilicato y el disilicato de sodio. Por otro lado, a temperaturas elevadas se favoreció la formación de varias fases ternarias: Na₂Ca₂Si₃O₉ (1:2:3), Na₂Ca₂Si₂O₇ (1:2:2), Na₄CaSi₃O₉ (2:1:3) y Na₂Ca₃Si₂O₈ (1:3:2). Para la identificación de las fases presentes se utilizó la base de datos de patrones de difracción del *International Center for Diffraction Data* [ICDD-PDF,2000]. En las Figuras 10 y 11 se presenta la evolución estructural de las fases con relación al tratamiento térmico de la composición

1Na₂O:2CaO:3SiO₂, con y sin compactar. En estas figuras se señalan con números los picos principales que corresponden a las fases presentes en cada temperatura. Es importante aclarar que todos las reflexiones fueron identificadas aunque no se indican en los difractogramas. Como ejemplo solo se muestran los patrones de difracción de rayos X para una mezcla, sin embargo, los resultados obtenidos para todas las composiciones se presentan en forma tabular en el apéndice F.

Una vez identificadas las fases, se efectuó el análisis semicuantitativo, considerando el área bajo la curva del pico de máxima intensidad de cada fase.

La medición se realizó utilizando el programa de ajuste de perfil de curvas (*fitting profile*), teniendo cuidado de que el pico medido no mostrara superposición con otros que pertenecieran a diferentes compuestos.

Los resultados obtenidos del análisis semicuantitativo con el tratamiento térmico para las composiciones con 50 % de SiO₂, (Figura 12), muestran la formación de diferentes compuestos cuya proporción va aumentando y después reaccionan entre sí para formar otros conforme incrementa la temperatura, como se describe a continuación.

El óxido de calcio (CaO) se identificó en todas las muestras tratadas en forma de polvos a partir de 650 °C. La reacción total entre este óxido con los demás componentes ocurrió a mayor temperatura a medida que aumentaba su contenido, siendo de 750, 850 y 900 °C, con 25, 29 y 33 % molar de carbonato de calcio, respectivamente.

El carbonato doble de sodio y calcio (Na₂Ca(CO₃)₂), solo se formó en las mezclas compactadas dentro del intervalo de temperatura desde 450 hasta 600°C, cuando las concentraciones de calcio eran menores al 50 % y con mayor contenido (66 % molar) se detectó a mayor temperatura, 650 °C.

La formación de fases binarias de la sílice con soda, se favoreció debido a la elevada reactividad del Na₂CO₃. El metasilicato de sodio (Na₂SiO₃) se observó en la composición con alto contenido de sodio, tanto en polvo como en pastilla y en contenidos intermedios sólo cuando se encontraba en forma de polvo. La temperatura de formación fue de 650 hasta 750 °C con 20 y 25 % molar de Na₂O en las muestras tratadas en polvos y de 700 hasta 850 °C en las compactadas, con 25 % molar de Na₂O. En cambio, el disilicato de sodio (α -

$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) se registró a temperaturas menores y en un intervalo mayor desde 550 hasta 850 °C en todas las composiciones, ya sea que se encontraran en forma de polvo o pastillas.

Con relación a las fases ternarias se observó la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ (1:2:3) en todas las mezclas con o sin compactar. El compuesto era estable desde 750 hasta 1000 °C, que fue la temperatura máxima de estudio en esta región. El $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (1:2:2), se presentó en todas las composiciones compactadas en el intervalo de 650 a 850 °C, cuando el contenido de sodio era mayor de 20 %. Sin embargo, cuando disminuía la cantidad de sodio fue necesario aplicar mayor temperatura para favorecer su formación a partir de 700 °C. En concentraciones con 20 % molar de sodio se formó en el intervalo de 650 a 750°C y a mayor contenido de sodio (25 %) únicamente a 750 °C. También se identificó la fase $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ (2:1:3) en la composición rica en sodio entre 750–950 °C para pastillas y 850–1000 °C para polvos. La fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_8$

(1:3:2) sólo se observó en las muestras prensadas con alto contenido de calcio (33 %), en el intervalo de 750–900 °C.

En todos los tratamientos a temperaturas elevadas, no se observó la presencia de la fase líquida, aunque las muestras se sometieran a un proceso previo de compactación.

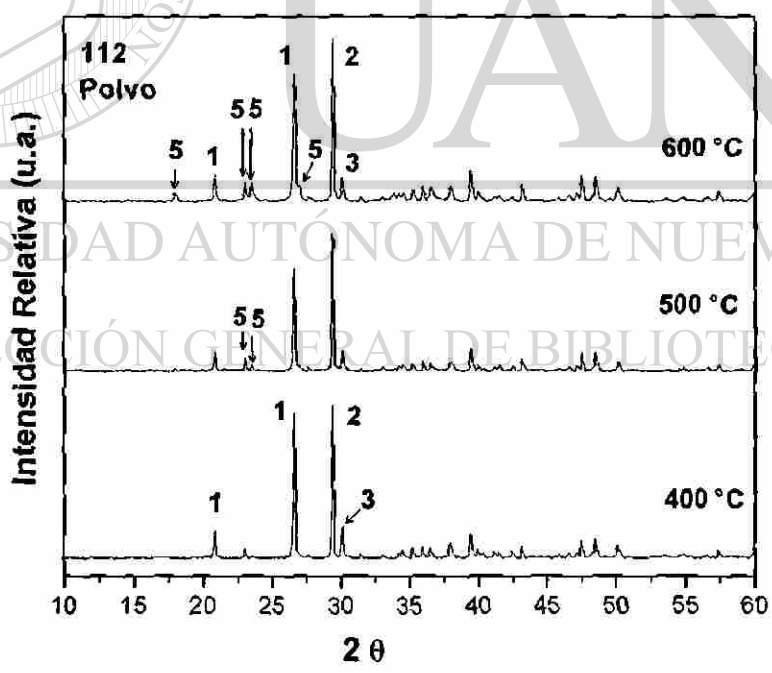
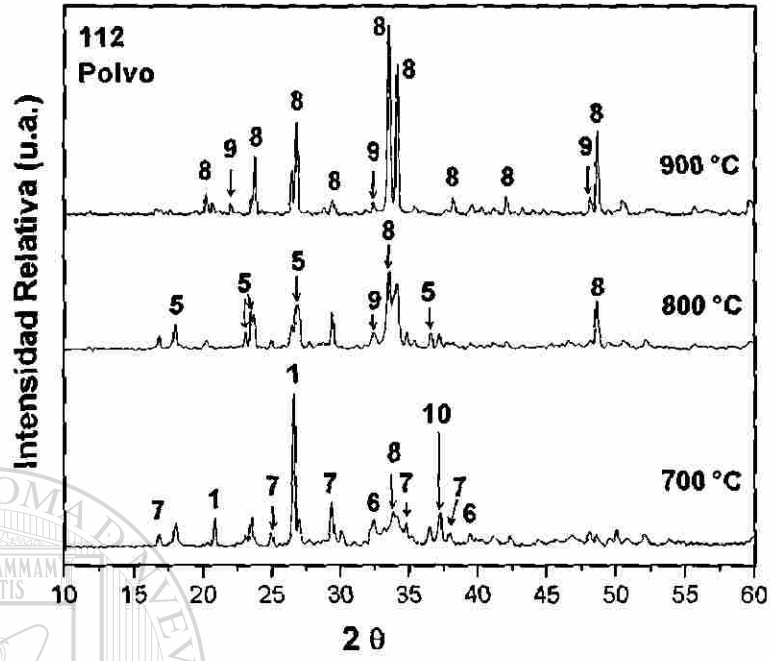


Figura 10 Evolución de la composición 1:1:2 (polvo) con la temperatura.
 1) SiO_2 , 2) CaCO_3 , 3) Na_2CO_3 , 5) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 6) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$,
 7) Na_2SiO_3 , 8) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, 9) $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$, 10) CaO .

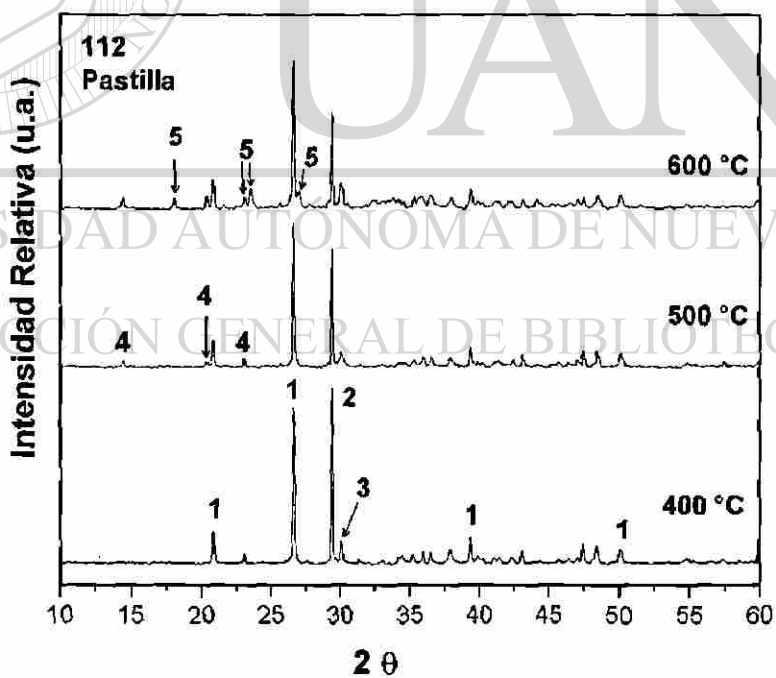
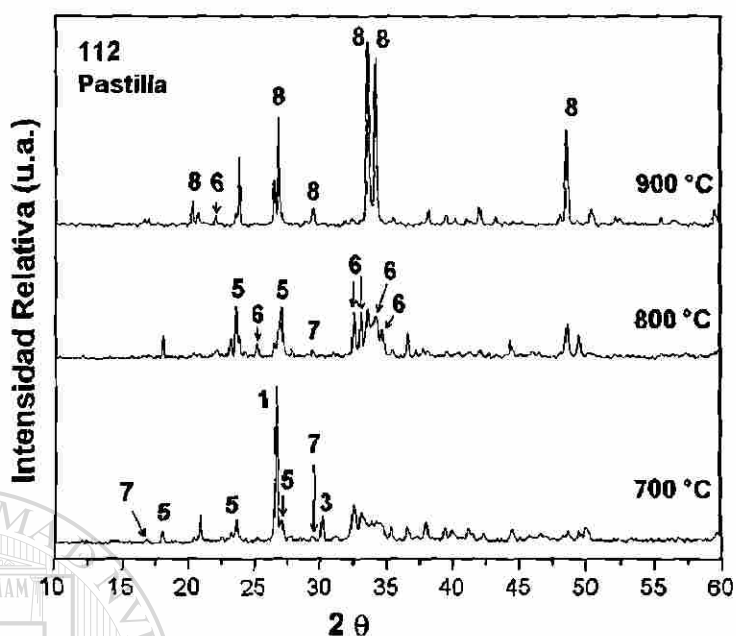


Figura 11 Evolución de la composición 1:1:2 (pastilla) con la temperatura.

- 1) SiO_2 , 2) CaCO_3 , 3) Na_2CO_3 , 4) $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, 5) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,
 6) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 7) Na_2SiO_3 , 8) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$.

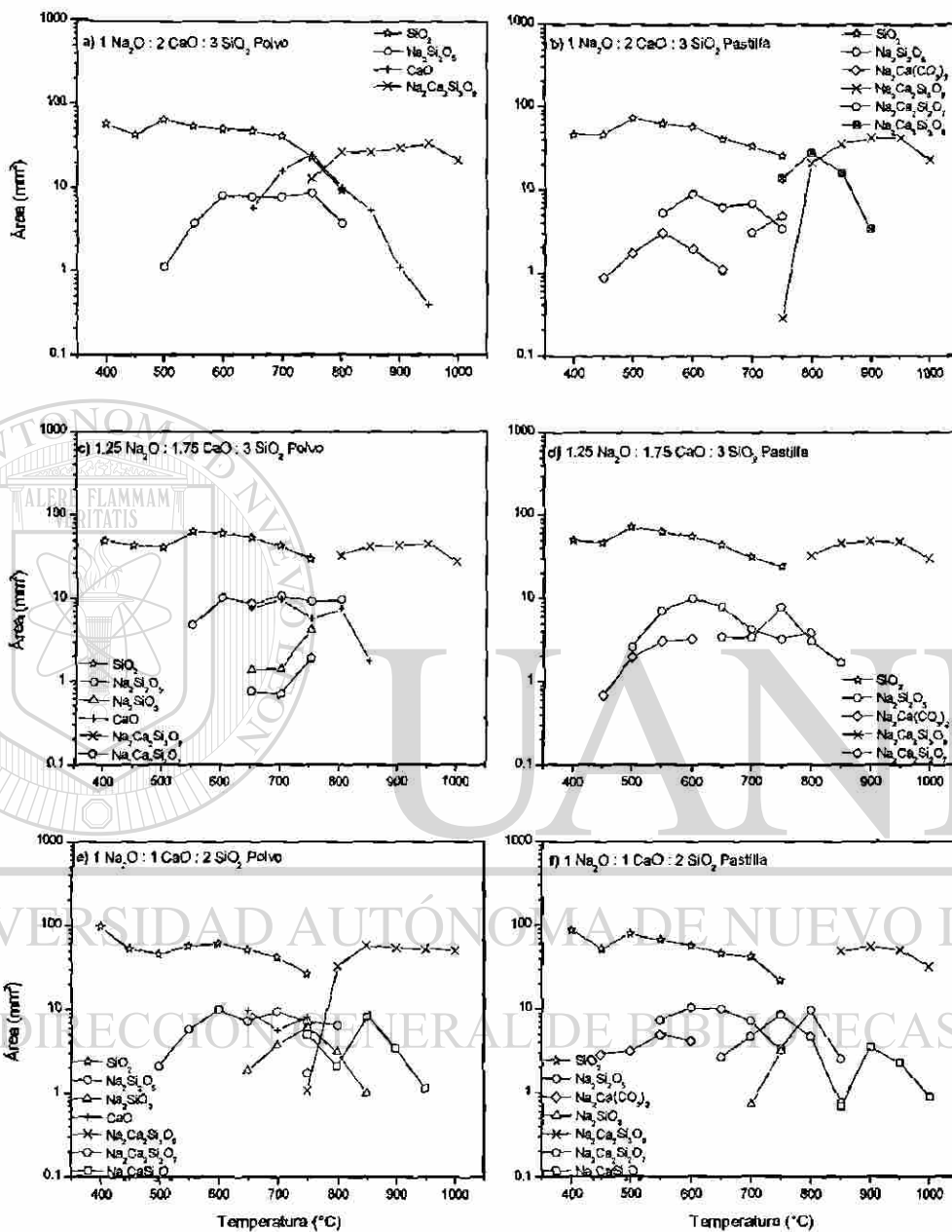


Figura 12 Análisis semicuantitativo de la formación de fases con la temperatura, en las composiciones con 50 % molar de SiO₂ (1:2:3, 1.25:1.75:3, 1:1:2).

3.1.2 Composiciones con 57 % Molar de SiO₂

Se estudiaron en esta región con un contenido de 57 % molar de sílice las composiciones: 1Na₂O:2CaO:4SiO₂ (1:2:4), 1.5Na₂O:1.5CaO:4SiO₂ (1.5:1.5:4) y 2Na₂O:1CaO:4SiO₂ (2:1:4).

Las Figuras 13 y 14 muestran los difractogramas obtenidos para la composición 2Na₂O:1CaO:4SiO₂ (2:1:4), con y sin compactar en el intervalo de 400 a 900 °C. La proporción de las fases cristalinas con el tratamiento térmico de todas las composiciones estudiadas en ésta región se presentan en la Figura 15, se señala cuando inicia la fusión de la mezcla con una línea vertical.

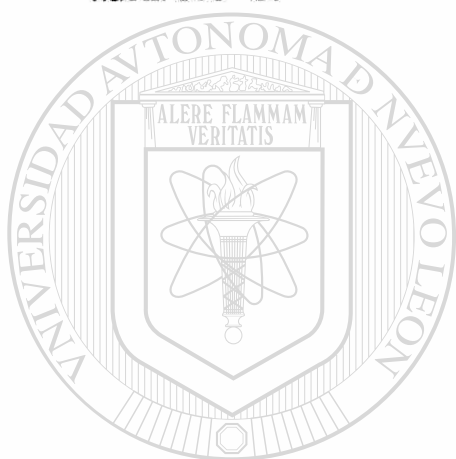
En general, se formó el óxido de calcio en todas las muestras tratadas como polvo entre 700–800 °C y en ese mismo intervalo de temperatura, se observaron trazas en las pastillas que tienen un contenido de calcio mas elevado (28 % molar). La reacción entre la soda y la calcita para formar el

carbonato doble de sodio y calcio (Na₂Ca(CO₃)₂) se detectó desde 500 hasta 650 °C cuando las muestras estaban compactadas, en las tres composiciones analizadas. Con relación al metasilicato de sodio (Na₂SiO₃) sólo se registró entre 600 y 800 °C en composiciones cuya relación Na₂O:CaO > 1, en ambos tratamientos. En cambio, el disilicato de sodio (α -Na₂Si₂O₅) estaba presente en todas las composiciones en el intervalo de 500 a 800 °C, en las dos formas de trabajo.

Entre las fases ternarias que se formaron durante el tratamiento térmico se identificó el Na₂Ca₂Si₃O₉ en todas las composiciones con y sin compactar

entre 750 y 1000 °C; además se formó la devitrita $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ (1:3:6) en la composición con mayor contenido de calcio.

En esta región se detectó la presencia de vidrio cuando aún había SiO_2 libre, con excepción en la composición rica en sodio (2:1:4) donde la sílice reaccionó totalmente 100 °C antes de la formación de la fase vítrea. La fusión parcial inicia a 700 °C en concentraciones bajas en Na_2O (14 % molar) y conforme aumenta su contenido se desplaza a temperaturas mas elevadas, hasta 850 °C.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

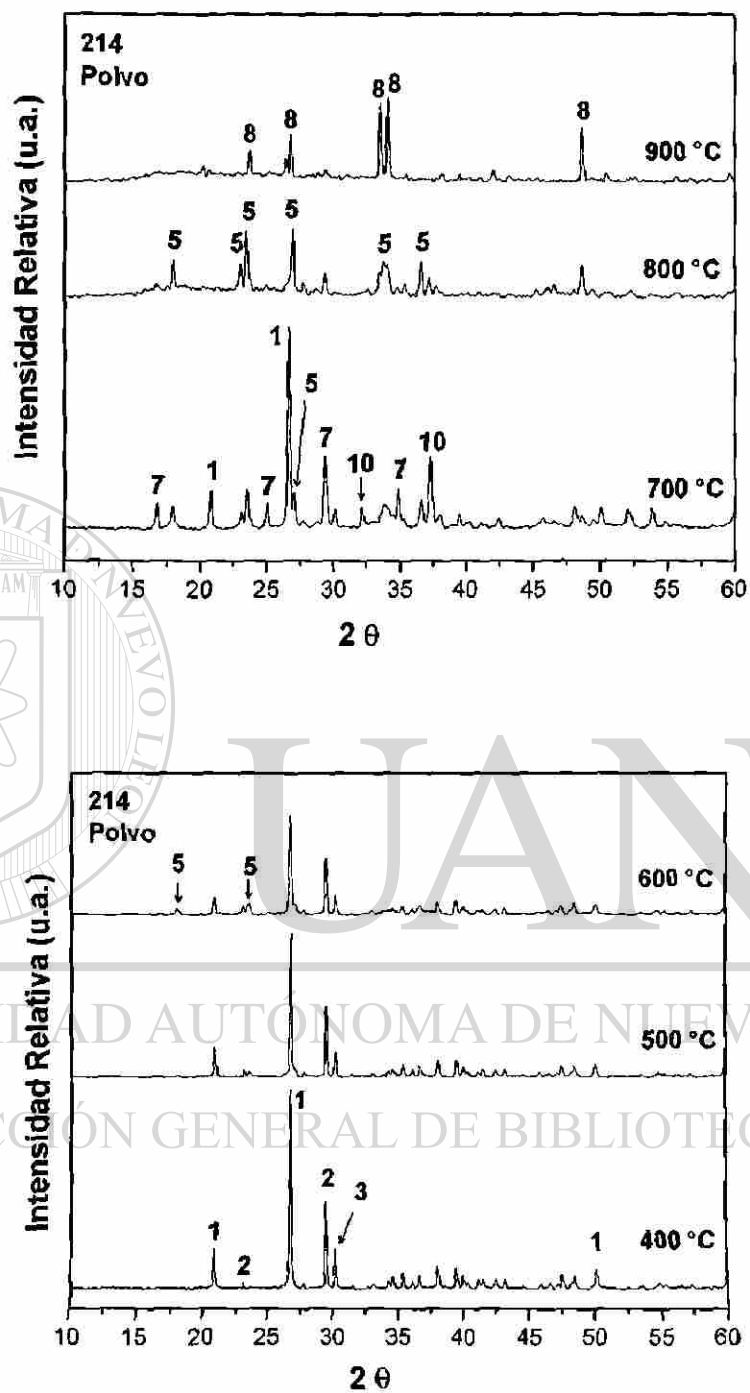


Figura 13 Evolución de fases con la temperatura de la composición 2:1:4 (polvo). 1) SiO_2 , 2) CaCO_3 , 3) Na_2CO_3 , 5) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 7) Na_2SiO_3 , 8) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, 10) CaO .

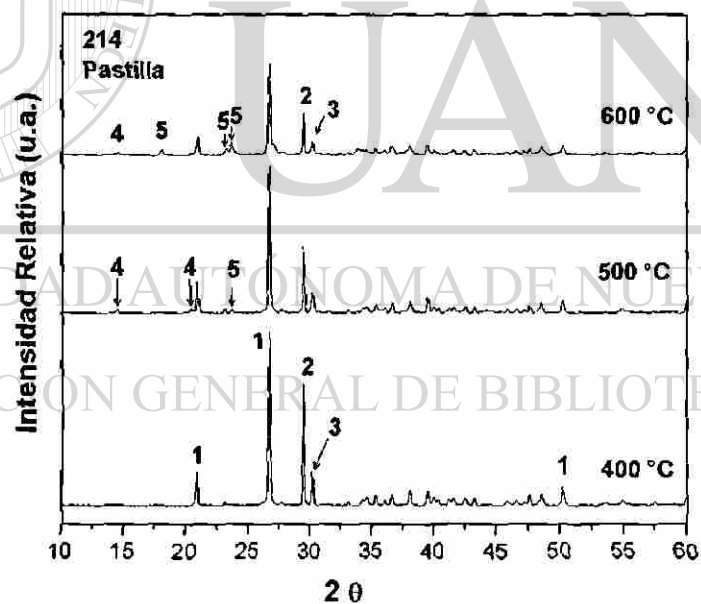
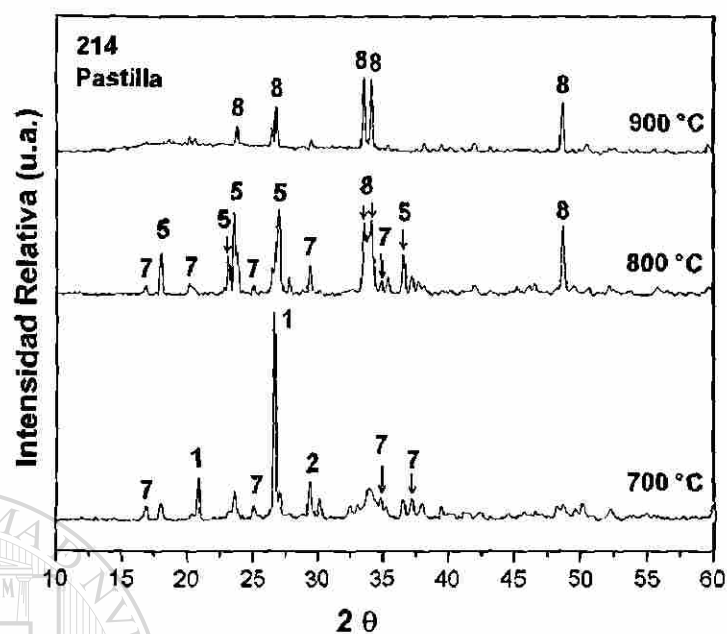


Figura 14 Evolución de la composición 2:1:4 (pastilla) con la temperatura.
 1) SiO_2 , 2) CaCO_3 , 3) Na_2CO_3 , 4) $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, 5) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,
 7) Na_2SiO_3 , 8) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$.

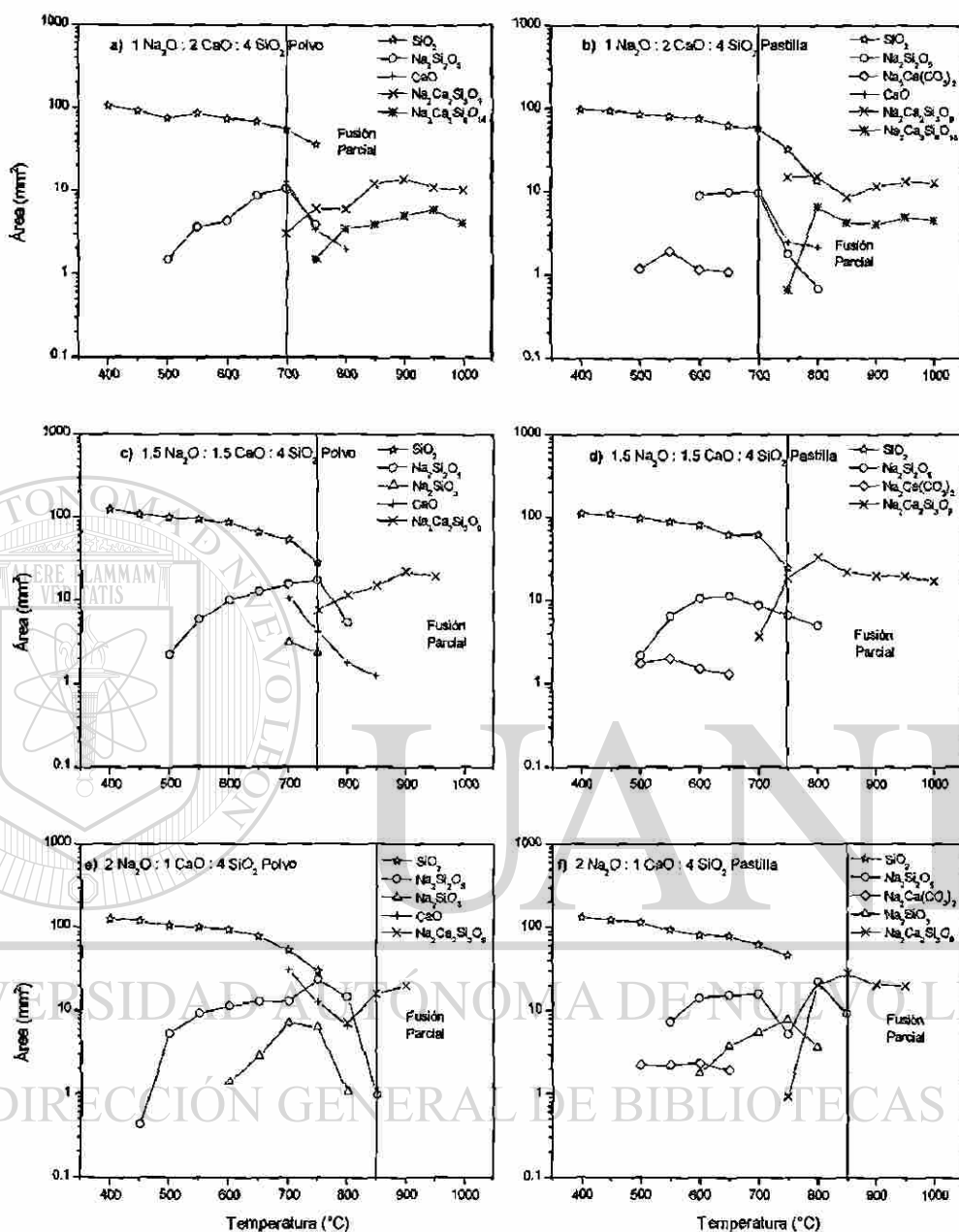


Figura 15 Análisis semicuantitativo de la formación de fases con la temperatura, en las composiciones con 57 % molar de SiO₂ (1:2:4, 1.5:1.5:4, 2:1:4), con temperatura.

3.1.3 Región con 66 % Molar de SiO₂

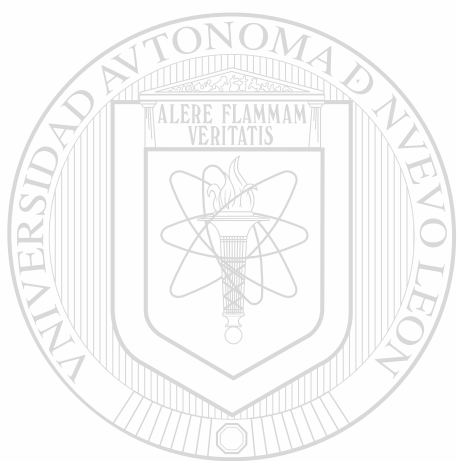
Las composiciones analizadas en la región con 66 % de sílice fueron: 1Na₂O:2CaO:6SiO₂ (1:2:6); 1Na₂O:1CaO:4SiO₂ (1:1:4) y 2Na₂O:1CaO:6SiO₂ (2:1:6). Los difractogramas obtenidos para la composición 1Na₂O:2CaO:6SiO₂ (1:2:6) se presentan en las Figuras 16 y 17. Los resultados obtenidos del análisis semicuantitativo por difracción de rayos X con la variación de la temperatura se presentan en la Figura 18.

En esta región el óxido de calcio (CaO) se identificó a partir de 700 °C en todas las mezclas y continuaba presente a mayor temperatura a medida que aumentaba el contenido de calcio a 800, 850 y 900 °C con 11,16 y 22 % molar, respectivamente.

El metasilicato de sodio (Na₂SiO₃) se detectó en la composición con mayor contenido de sodio (22 % molar) en el intervalo de 650–800 °C en los polvos y de 600–700 °C en las pastillas. El disilicato (α -Na₂Si₂O₅) se identificó en todas las muestras en el intervalo de 550 a 750 °C, en ambas formas de tratamiento.

Se obtuvieron las fases ternarias Na₂Ca₂Si₃O₉ y Na₂Ca₃Si₆O₁₆, en todas las mezclas. El primer compuesto es estable desde 750 hasta 900 °C, el segundo se forma a partir de 750 hasta 1000 °C. La presencia de sílice se mantenía aún a 950 °C en algunas composiciones principalmente en (1:2:6), debido a se encuentra situada en el triángulo donde la SiO₂ constituye uno de

los vértices y por lo tanto, es una fase de equilibrio. También en esta región se presentó la fusión parcial antes de que la sílice reaccionará completamente en las tres composiciones y se señala con una línea vertical en la Figura 18.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

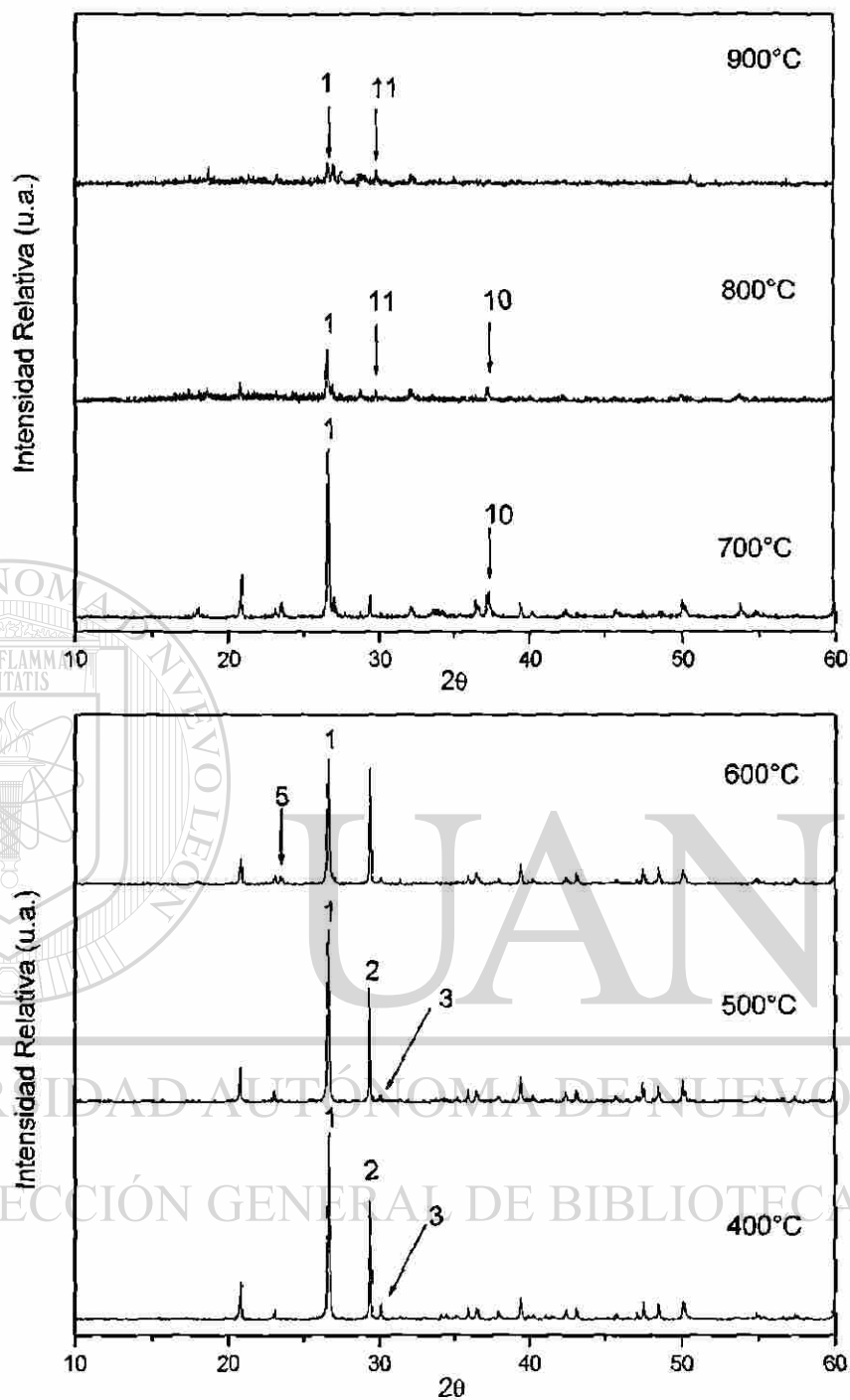


Figura 16 Evolución de la composición 1:2:6 (polvo) con la temperatura.
 1) SiO_2 , 2) CaCO_3 , 3) Na_2CO_3 , 5) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 10) CaO ,
 11) $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$.

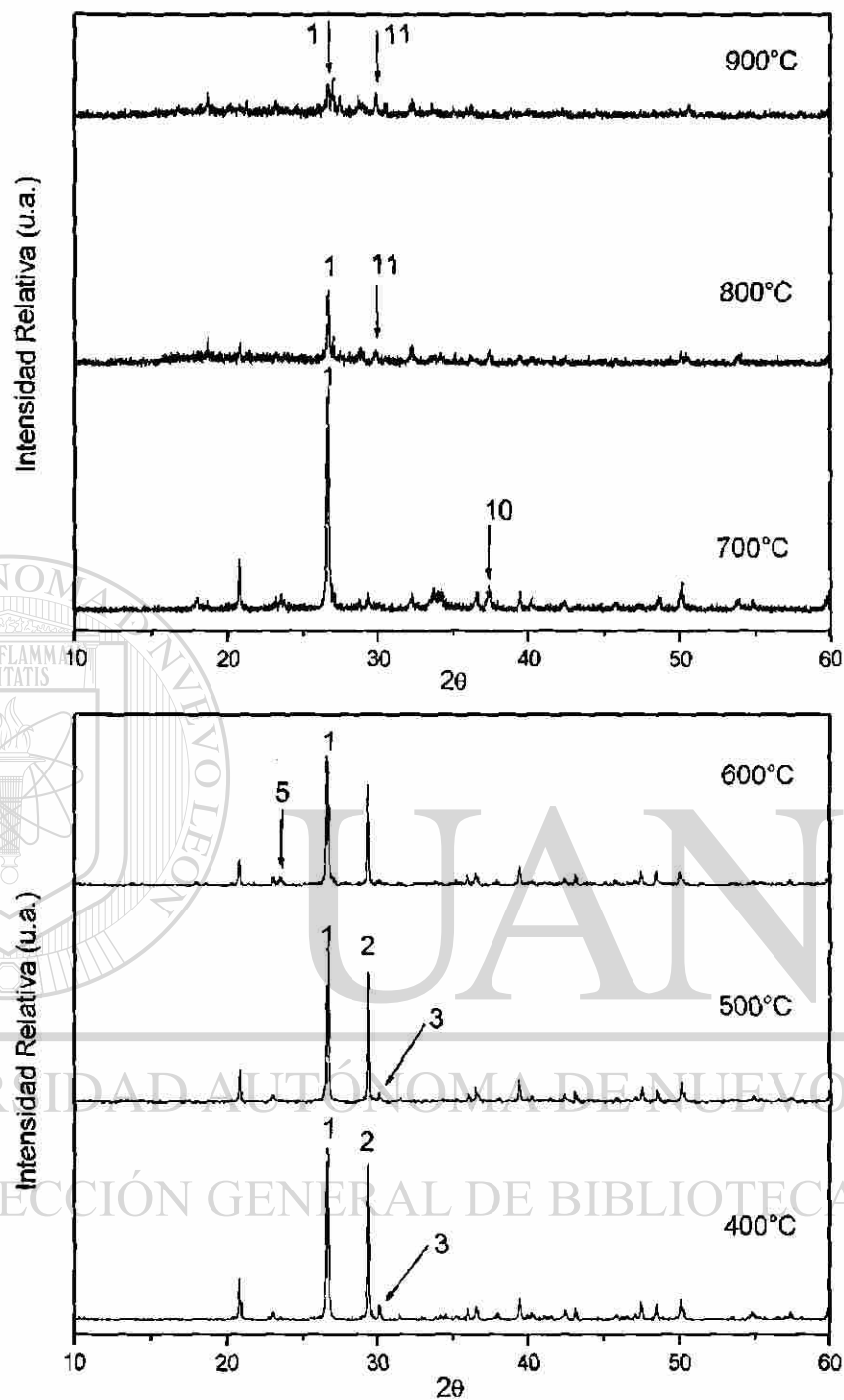


Figura 17 Evolución de la composición 1:2:6 (pastilla) con la temperatura.
 1) SiO_2 , 2) CaCO_3 , 3) Na_2CO_3 , 5) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 10) CaO ,
 11) $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$.

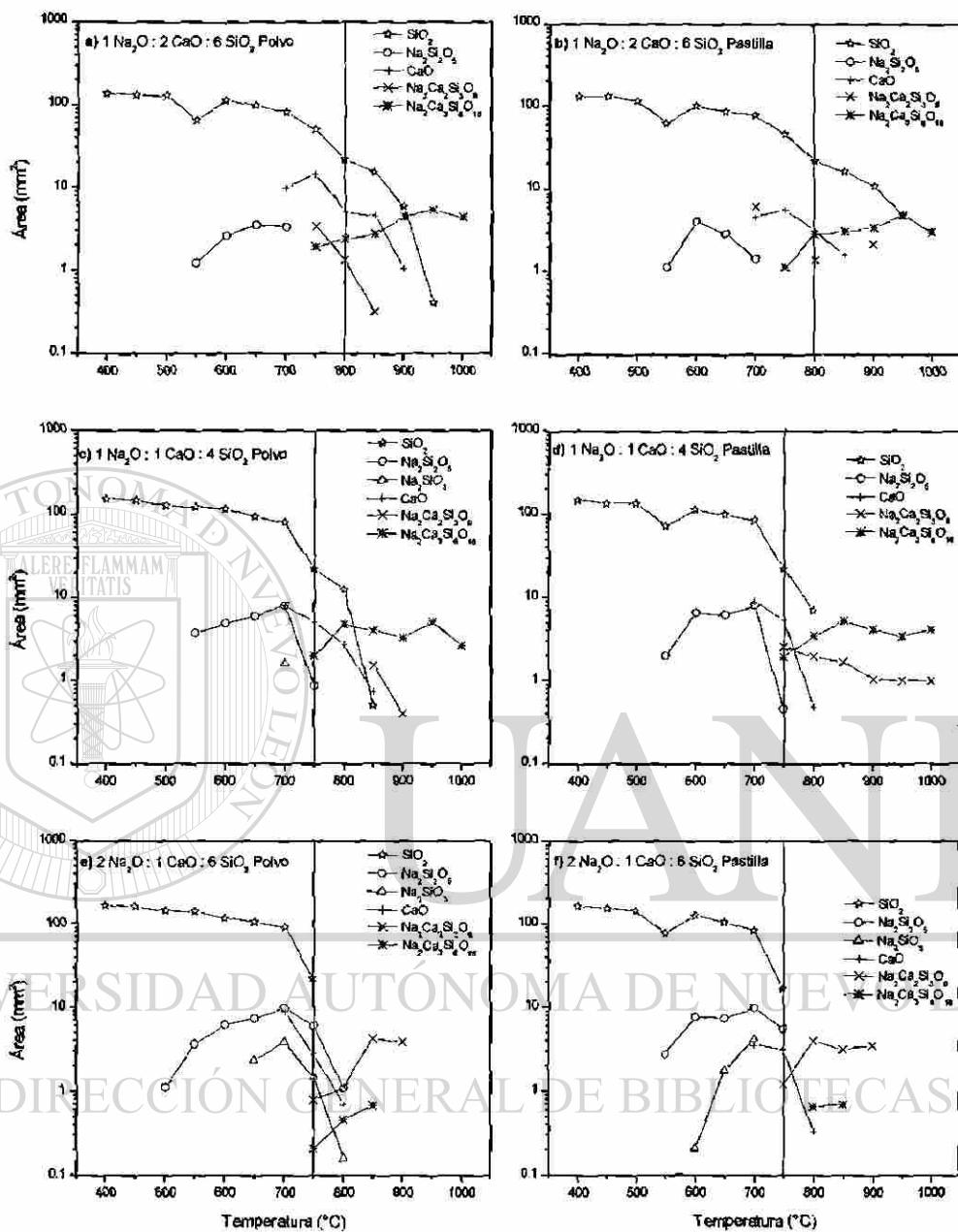


Figura 18 Evolución de la formación de fases con la temperatura, en las composiciones con 66 % molar de SiO₂ (1:2:6, 1:1:4, 2:1:6).

3.1.4 Influencia de la Compactación de la Materia Prima Sobre la Reactividad de las Mezclas

Se llevó a cabo un registro de peso en las nueve composiciones estudiadas, en las diferentes metodologías de trabajo (polvo y pastilla), con el propósito de identificar las temperaturas donde se favorece la reactividad entre los componentes, para detectar las posibles pérdidas de material y sobre todo analizar la reactividad al utilizar material compactado. Los resultados se presentan en las Figuras 19, 20 y 21 para las composiciones con 50, 57 y 66 % molar de sílice, respectivamente.

La temperatura de mayor reactividad se presenta a 700 °C en las tres regiones en las mezclas sin compactar y en la región por encima de 50 % de sílice cuando se utilizan pastillas. Por lo tanto, el proceso de compactación no afectó el desarrollo de la reactividad en las regiones con 57 y 66 % de SiO₂; sin embargo, con mayor contenido de alcalinos (50 %) al compactar el material favoreció la reactividad a menor temperatura, 650 °C.

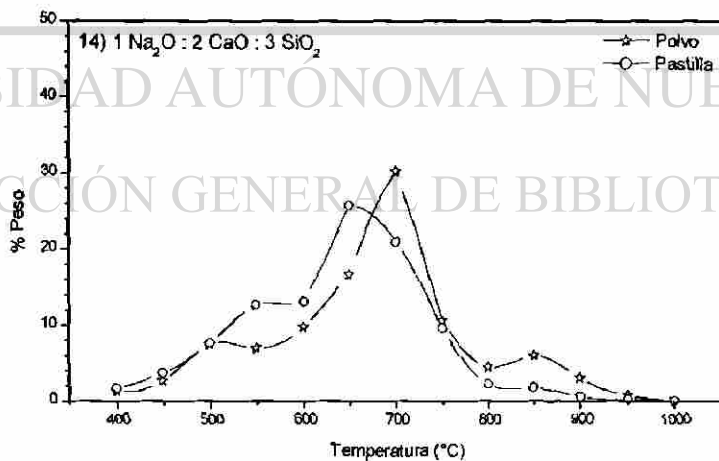
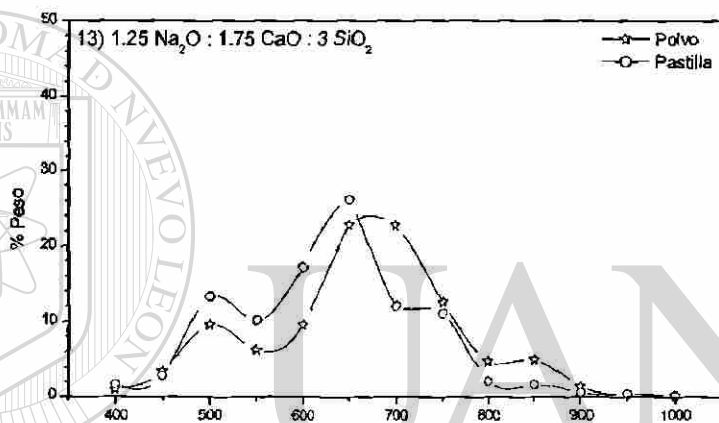
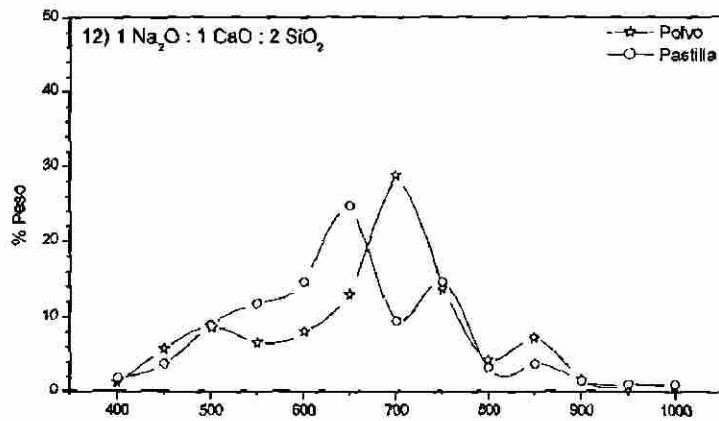


Figura 19 Gráficas comparativas de pérdida de peso total con la temperatura en las composiciones con 50 % de sílice.

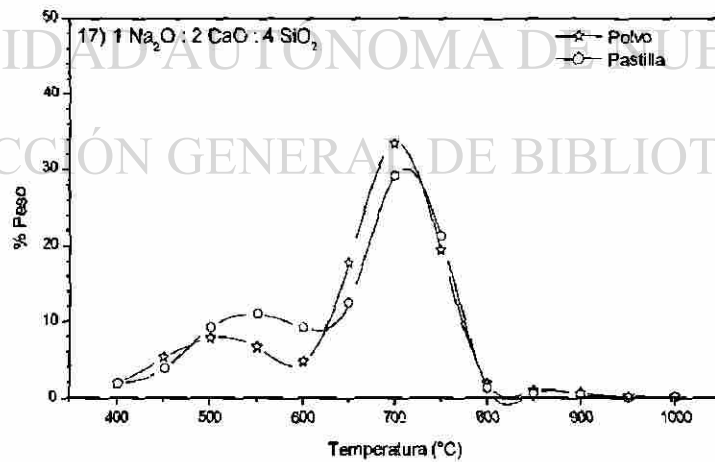
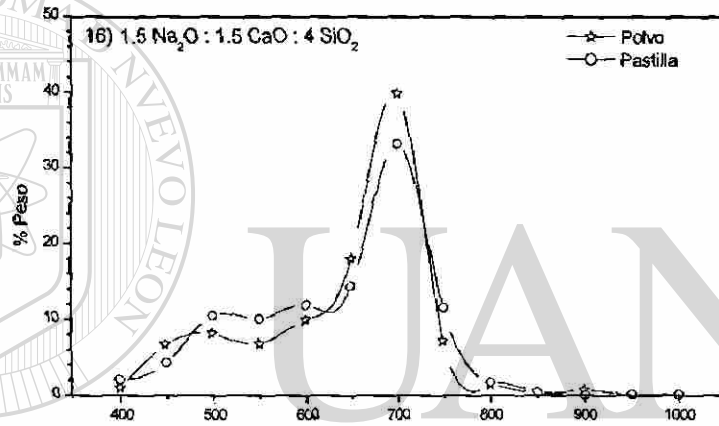
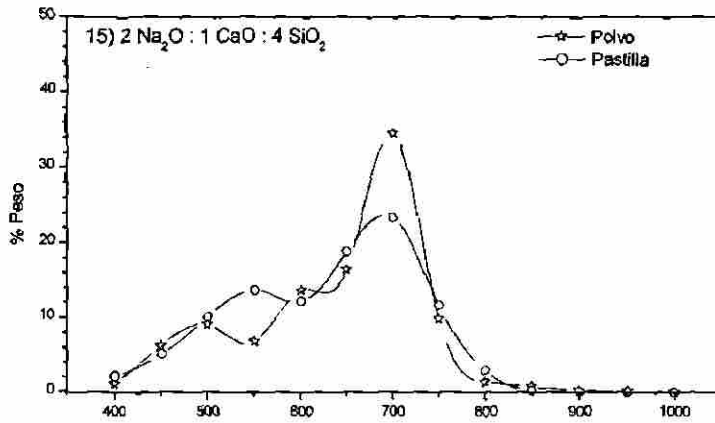


Figura 20 Gráficas comparativas de pérdida de peso total con la temperatura en las composiciones con 57 % de sílice.

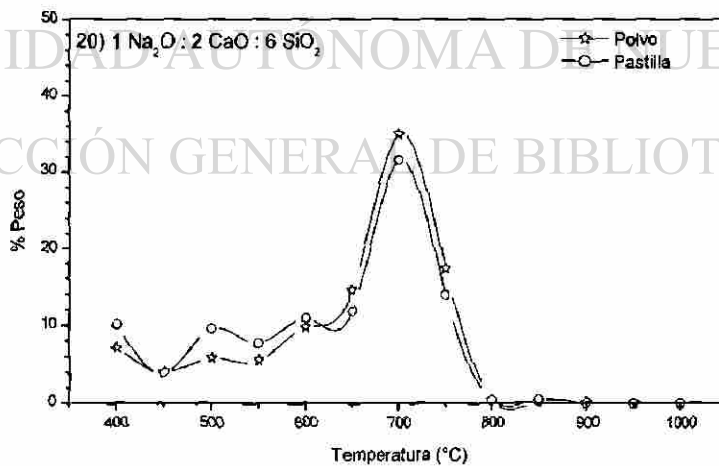
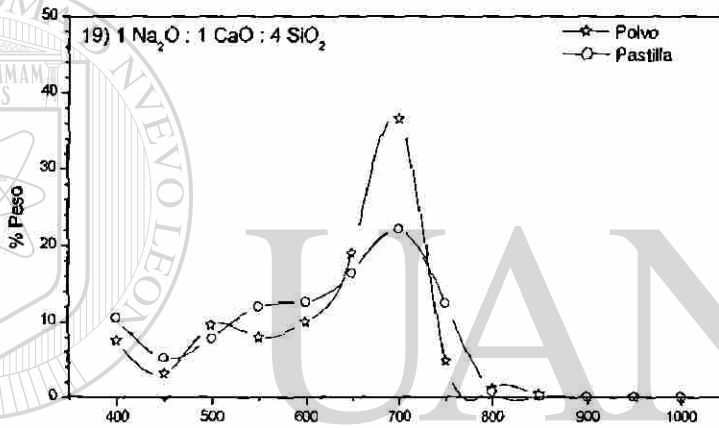
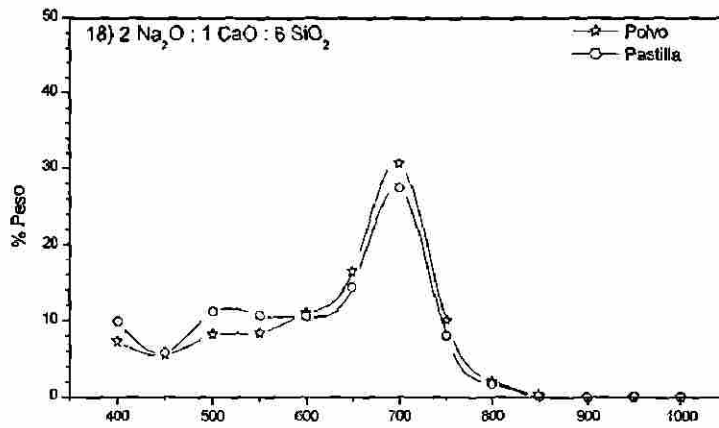


Figura 21 Gráficas comparativas de pérdida de peso total con la temperatura las composiciones con 66 % de sílice.

3.1.5 Adición de Vidrio de Reciclo

En el proceso de fabricación del vidrio sódico-cálcico se añade vidrio de reciclo a la mezcla vítrea, hasta un 30 % en peso. Este material proporciona un ahorro de energía debido a que se añade un producto terminado [Fernández Navarro, 1991; Salmang, 1962].

Para llevar a cabo este estudio, se seleccionaron las tres composiciones que presentaron una reacción completa de la sílice antes de la fusión parcial de la mezcla, siendo las siguientes: $2\text{Na}_2\text{O} : 1\text{CaO} : 4\text{SiO}_2$ (2:1:4), $1.25\text{Na}_2\text{O} : 1.75\text{CaO} : 3\text{SiO}_2$ (1.25:1.75:3) y $1.\text{Na}_2\text{O} : 1\text{CaO} : 2\text{SiO}_2$ (1:1:2).

Las mezclas se prepararon utilizando reactivo analítico y vidrio de reciclo que fue previamente tratado según la descripción de la sección 2.3 y se les aplicó el tratamiento térmico descrito en la sección 2.1 del capítulo 2.

Inicialmente se estudió el efecto de compactación en la composición 2:1:4 y como el material en polvo mostró menor reactividad, las otras dos composiciones (1.25:1.75:3 y 1:1:2) se analizaron sólo en forma compacta. Se seleccionaron dos proporciones de vidrio: 10 y 30 %, cantidad que se encuentra dentro del intervalo que utiliza la industria del vidrio en México.

La adición del vidrio de reciclo a las mezclas ocasiona que la composición inicial se modifique, dado que su composición química tiene un alto contenido en sílice. Por lo tanto, las composiciones finales se desplazaron hacia la región rica en sílice. Las composiciones finales se muestran en la TABLA V del capítulo 2.

a) Composición 2:1:4 ($2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$)

La evolución en la formación de las fases con el tratamiento térmico al adicionar 10 % en peso de vidrio, se presenta en la Figura 22a para el polvo y 22b para pastillas. El análisis semicuantitativo mostró que las fases presentes en ambos tipos de muestra fueron: $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ en el intervalo de 500 a 800 °C; Na_2SiO_3 de 700 a 750 °C y la fase $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ que se formó solo en la mezcla compactada, desde 500 hasta 650 °C.

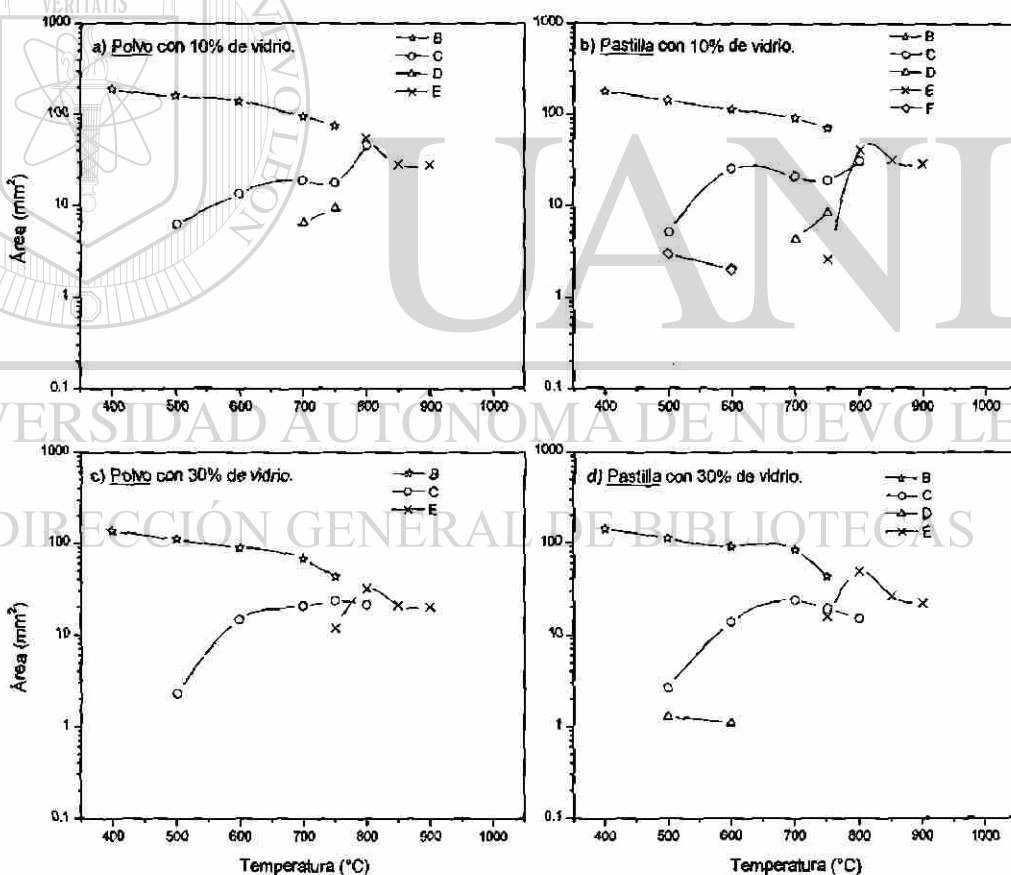


Figura 22 Evolución en la formación de fases en la composición $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ al adicionar 10 y 30 % de vidrio de reciclado.

La fase ternaria $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, se detectó de 800 a 900 °C cuando se trató como polvo y de 750 a 900 °C en forma de pastilla.

Cuando se agregó el 30 % peso de vidrio (Figuras 22c para polvo y 22d para pastillas) se formaron las siguientes fases: α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ de 500–800°C, el $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ entre 750 y 900 °C y en las mezclas compactas $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ dentro del intervalo de 500 a 600 °C. La diferencia con las muestras molidas es la ausencia del bicarbonato doble y en ambos tipos de tratamiento el comportamiento en la evolución de formación de fases fue similar cuando se adicionó 10 % de vidrio.

b) Composición 1.25:1.75:3 ($1.25\text{Na}_2\text{O}:1.75\text{CaO}:3\text{SiO}_2$)

Esta mezcla se analizó compactada con 10 y 30 % de vidrio. Se detectaron seis fases, tres de ellas ternarias. Cuando se adicionó el 10 % de vidrio (Figura 23a) primero se forma el bicarbonato doble $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ desde 500 y se mantiene hasta 650 °C; posteriormente aparece el disilicato de sodio

α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ en el intervalo de 600 a 750 °C; el CaO se encuentra en un intervalo amplio de temperatura de 650 a 800 °C. En el caso de las fases ternarias se observa la presencia de $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ desde bajas temperaturas (650°C) y se descompone a 750 °C para formar $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ (750–950 °C) y $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ (800–950 °C). El comportamiento observado cuando se adiciona 30 % (Figura 23b) de vidrio es muy similar; la única diferencia es la presencia del metasilicato de sodio (Na_2SiO_3) en un intervalo de temperatura muy pequeño, 700-750 °C.

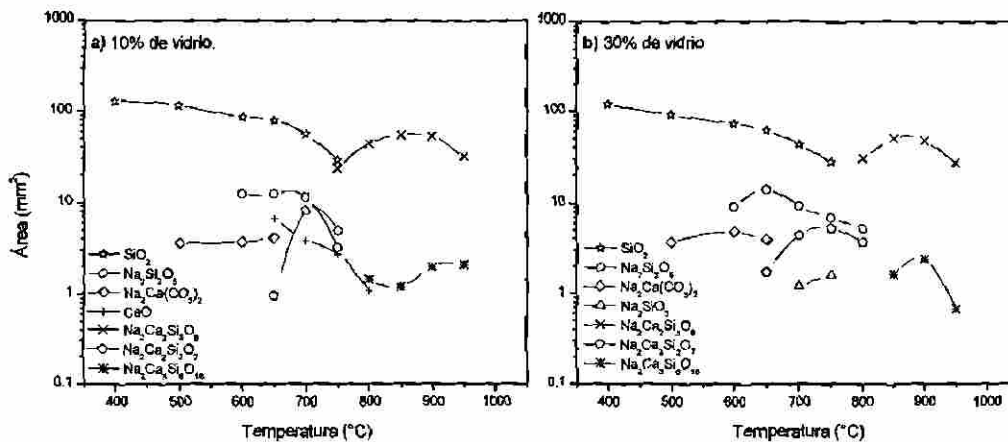


Figura 23 Evolución en la formación de fases en la composición 1.25Na₂O:1.75CaO:3SiO₂ con adición de 10 y 30 % de vidrio de reciclado.

c) Composición 1:1:2 (1.Na₂O:1CaO:2SiO₂)

Esta composición se encuentra en la región del 50 % molar de sílice junto con la composición (1.25:1.75:3) del inciso b, su comportamiento en la

formación de las fases binarias y ternarias, cuando se añade 10 y 30 % de vidrio de reciclado es similar. Sin embargo, las diferencias detectadas son: el metasilicato se forma en ambas mezclas con diferentes proporciones de vidrio y

no se detectó la formación de la devitrita Na₂Ca₃Si₆O₁₆ y tampoco de CaO. El

análisis semicuantitativo de la evolución de fases para esta composición se

presenta en la Figura 24. Los análisis por difracción de rayos X se muestran en

la Figura 25 con 10 % de vidrio y en la Figura 26 con 30 % de vidrio.

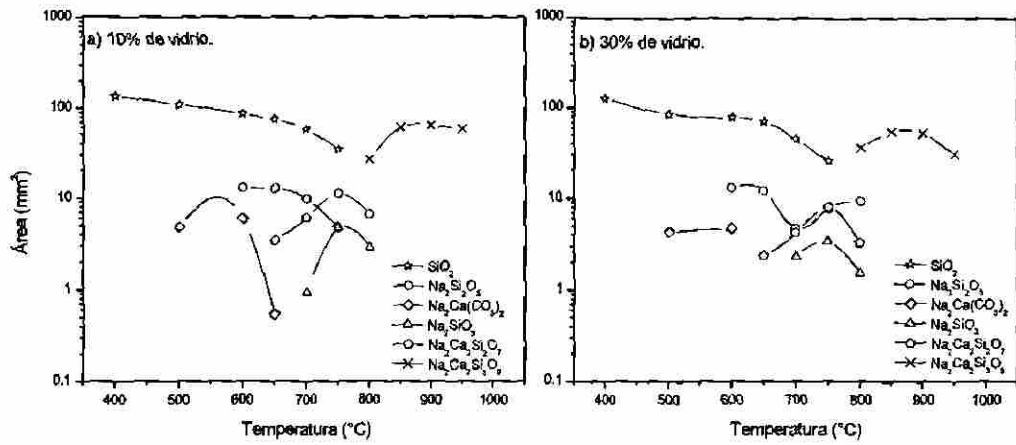
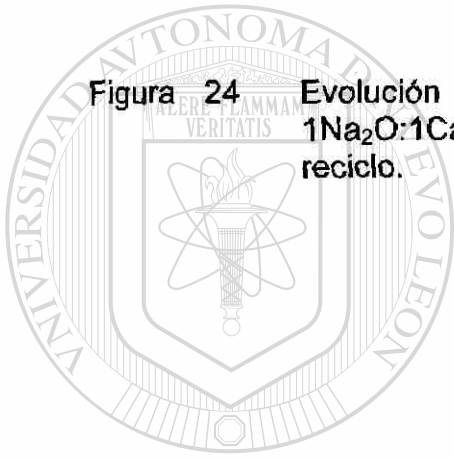


Figura 24 Evolución en la formación de fases en la composición $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:2\text{SiO}_2$ con adición de 10 y 30 % de vidrio de reciclado.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

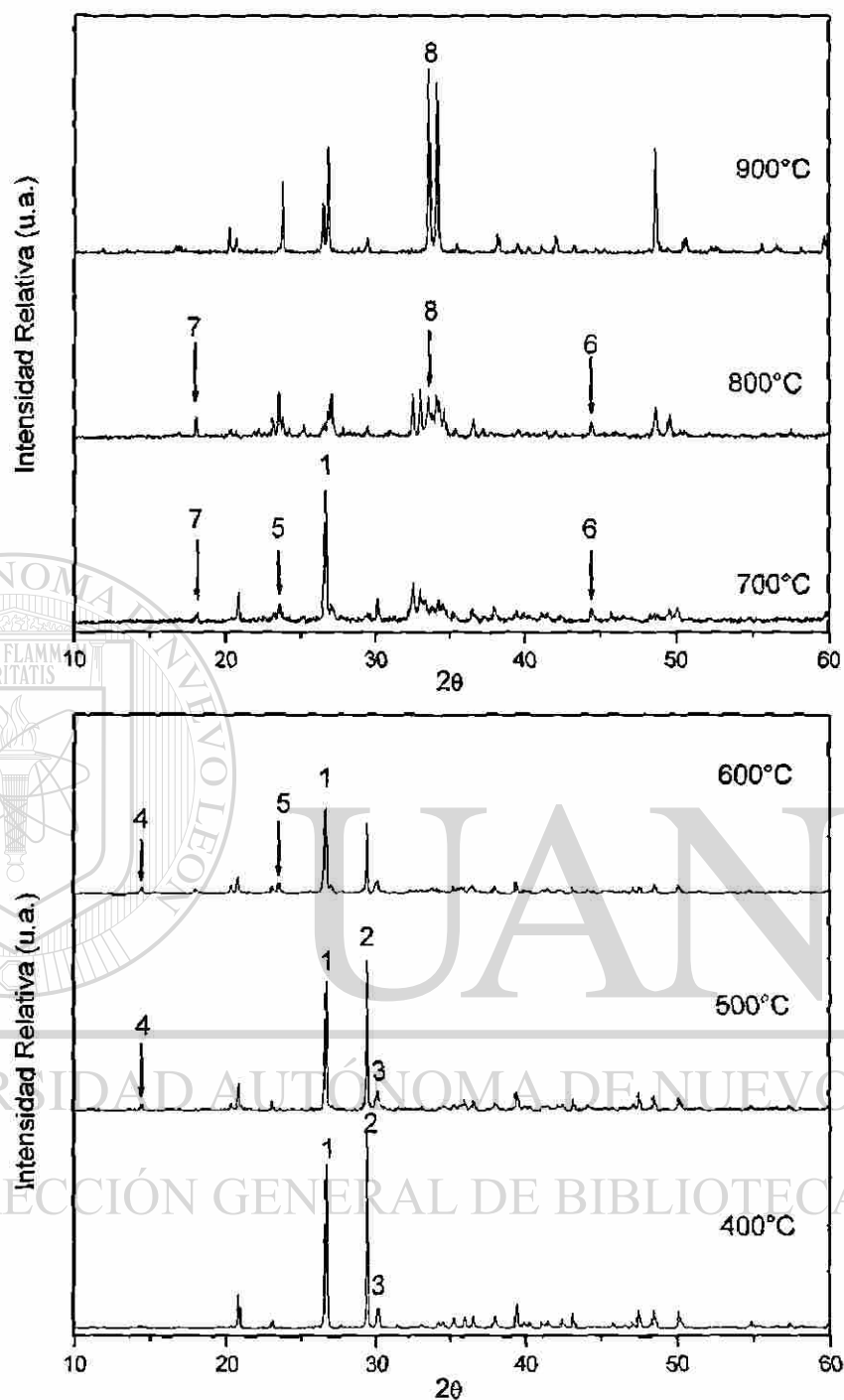


Figura 25 Formación de fases con la temperatura, de la mezcla 1:1:2 con reactivo analítico y 10 % de vidrio reciclado 1) SiO_2 , 2) CaCO_3 , 3) Na_2CO_3 , 4) $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, 5) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 6) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 7) Na_2SiO_3 , 8) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$.

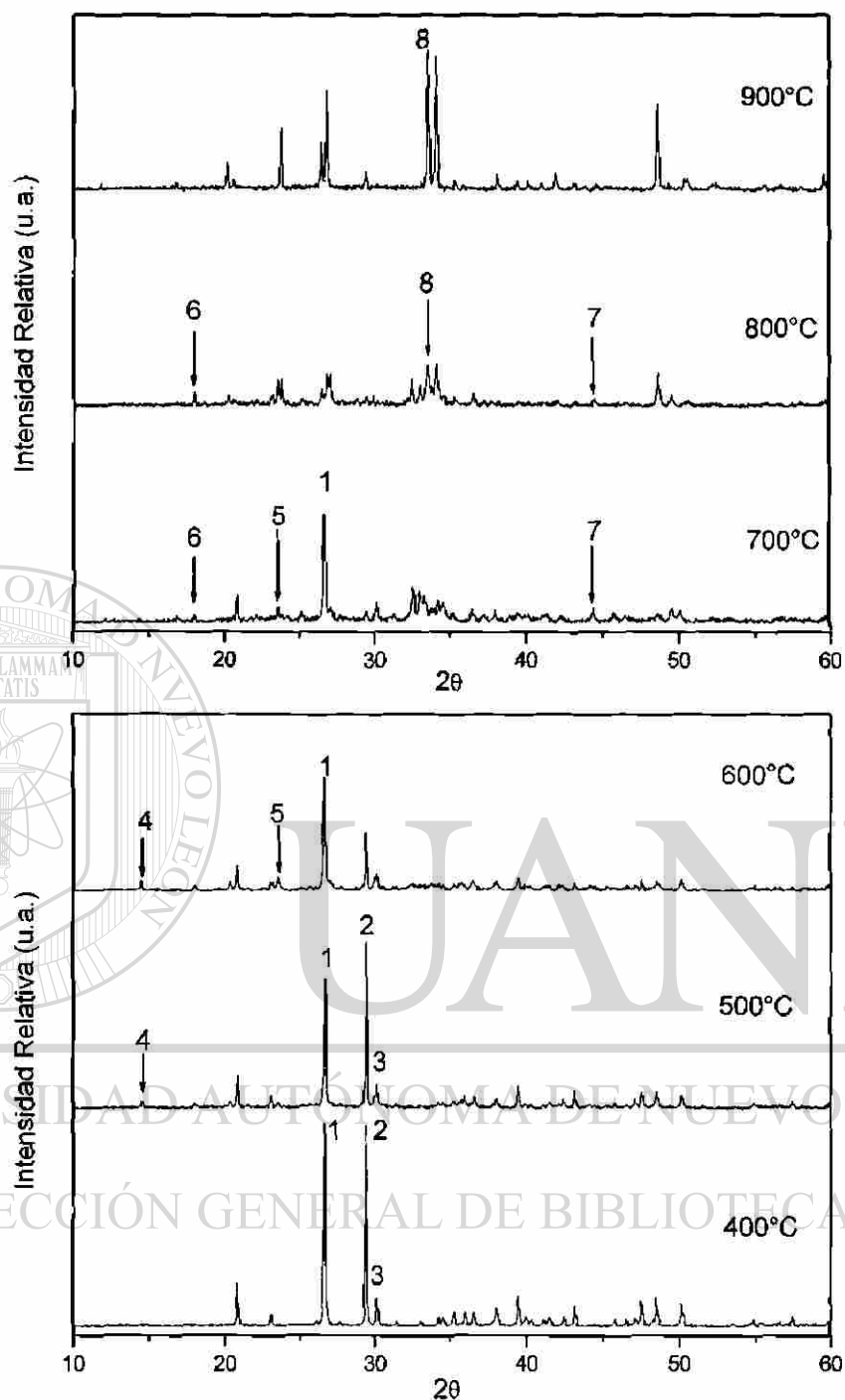
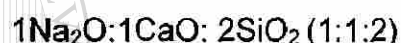
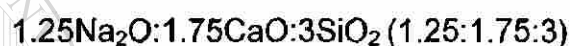


Figura 26 Formación de fases con la temperatura, de la mezcla 1:1:2 con reactivo analítico y 30 % de vidrio reciclado. 1) SiO_2 , 2) CaCO_3 , 3) Na_2CO_3 , 4) $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, 5) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 6) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 7) Na_2SiO_3 , 8) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$.

3.2 Estudio de las Reacciones en Fase Sólida Utilizando Materia Prima de Procedencia Industrial con y sin Vidrio de Reciclo

Las mismas composiciones que se estudiaron mezclando reactivo analítico con el vidrio de reciclo, se analizaron utilizando materia prima de origen industrial.

En esta sección se presenta el estudio de las reacciones por estado sólido de tres composiciones con 0, 10 y 30 % de vidrio de reciclo:



La materia prima que utiliza la industria del vidrio está constituida de arena como fuente de SiO_2 , caliza como fuente de CaO y soda como fuente de Na_2O . La arena y la caliza se molieron y se tamizaron a través de una malla de

325 μm y el vidrio se molió a un tamaño de partícula comprendido en el intervalo de 325 a 400 μm .

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

i) Composición $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2 (2:1:4)$.

Para realizar una comparación con los resultados obtenidos en la sección 3.1.5 se estudió aplicando los dos métodos en el tratamiento de las mezclas, como polvo y pastilla. Los resultados del análisis cualitativo y semicuantitativo se proporcionan de forma gráfica en la Figura 27.

a) Con 0 % de vidrio (Figura 27a y b): el $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ se detectó solamente en la muestra compactada a bajas temperaturas de 500 a 600 °C. Los compuestos $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ y $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ se formaron en el intervalo de 700 a 850 °C en todas las mezclas (polvo y pastilla).

b) Con adición de 10 % vidrio: se identificaron las fases $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ entre 400 a 600 °C y $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ de 800 a 900 °C en ambas formas de trabajo; en las mezclas compactas $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ desde 700 a 800 °C y de 750 a 850 °C cuando se utilizó un polvo (Figuras 27c y d).

c) Con adición de 30 % de vidrio (Figura 27e y f): se detectan las mismas fases que en los casos anteriores, con la diferencia de que la mezcla compactada muestra la formación del bicarbonato doble a menor temperatura

(400 °C). El disilicato de sodio y la fase 1:2:3 se forman alrededor de 750 °C, temperatura a la cual reacciona la sílice totalmente. Por otro lado, el intervalo de formación de estos últimos dos compuestos es mayor cuando el contenido de vidrio de reciclaje es menor.

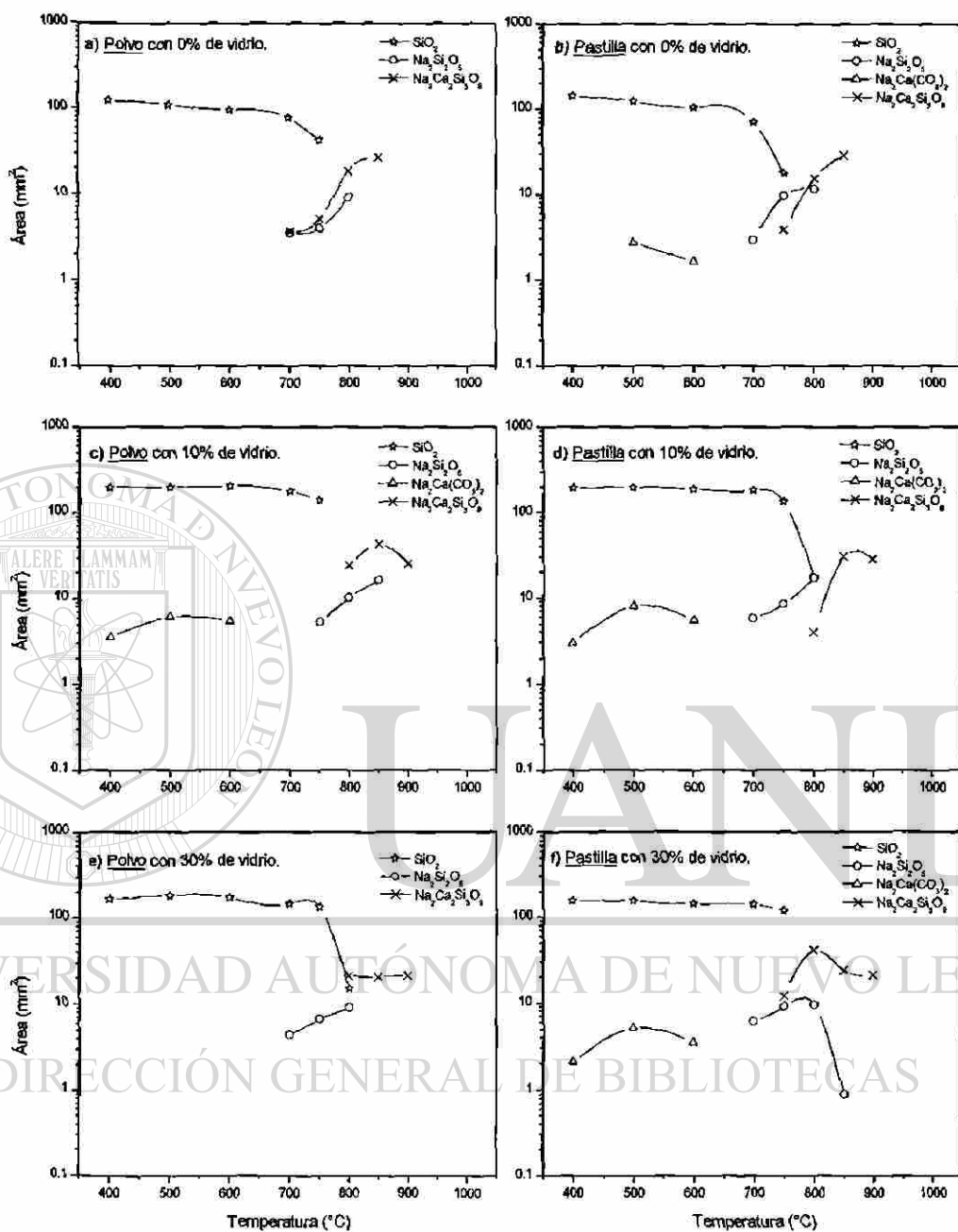


Figura 27 Evolución en la formación de fases en la composición 2Na₂O:1CaO:4SiO₂ a partir de materia prima con adición de 0,10 y 30 % de vidrio de reciclado.

ii) Composición $1.25\text{Na}_2\text{O}:1.75\text{CaO}:3\text{SiO}_2$ (1.25:1.75:3)

Esta composición se analizó solo en forma de pastilla con 0, 10 y 30 % en peso de vidrio de reciclado (Figura 28).

a) Con 0 % de vidrio (Figura 28a): el carbonato doble de sodio y calcio se identificó en el intervalo de 400 a 600 °C; el $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ de 700 a 800 °C; la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ de 700 a 850 °C y la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ de 800 a 850 °C.

b) Con adición de 10 % de vidrio (Figura 28b): se formó inicialmente el bicarbonato en el intervalo de 400–600 °C; el $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ de 700–750 °C; y las fases ternarias $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ de 600–800 °C y $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ de 800–850 °C.

c) Con adición de 30 % en peso de vidrio (Figura 28c). Su comportamiento es similar cuando se añade 10 % de material reciclado; la única diferencia es que no se observa la presencia del disilicato de sodio.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

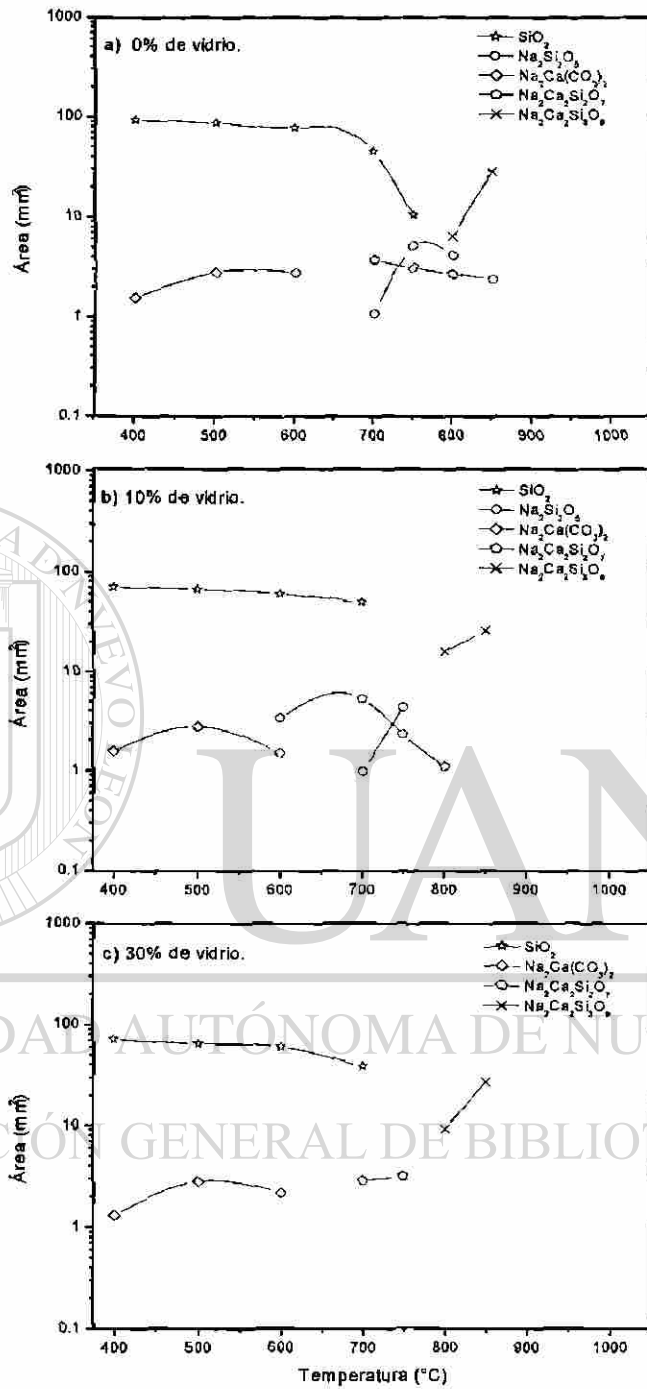
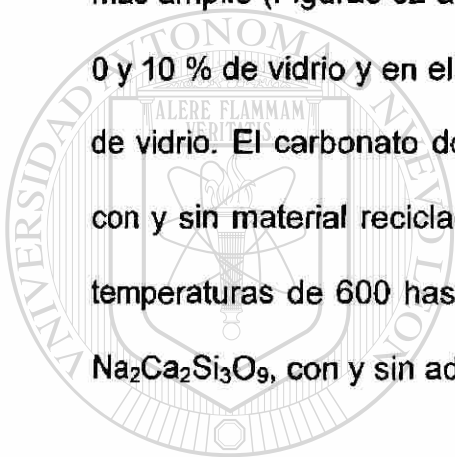


Figura 28 Composición 1.25Na₂O:1.75CaO: 3SiO₂ (1.25:1.75:3) con adición de 0,10 y 30 % peso de vidrio de reciclado.

iii) Composición $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:2\text{SiO}_2$ (1:1:2)

Los difractogramas obtenidos para la composición $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:2\text{SiO}_2$ se presentan en el intervalo de 400 a 900 °C en la Figura 29 sin adición de vidrio reciclado, en la Figura 30 cuando se adicionó 10 % de vidrio y en la Figura 31 con adición de 30 %.

El comportamiento en este caso, mostró la formación de las mismas fases que la composición (1.25:1.75:3) en un intervalo de estabilidad térmico más amplio (Figuras 32 a, b y c). Se identificó $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ de 750 a 800 °C con 0 y 10 % de vidrio y en el intervalo de 700 a 800 °C cuando se adicionó el 30 % de vidrio. El carbonato doble de sodio y calcio se obtiene entre 400 y 600 °C con y sin material reciclado. La formación de las fases ternarias inicia a bajas temperaturas de 600 hasta 850 °C para $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ y de 700 y 850 °C para $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, con y sin adición de vidrio reciclado.



U A N L

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

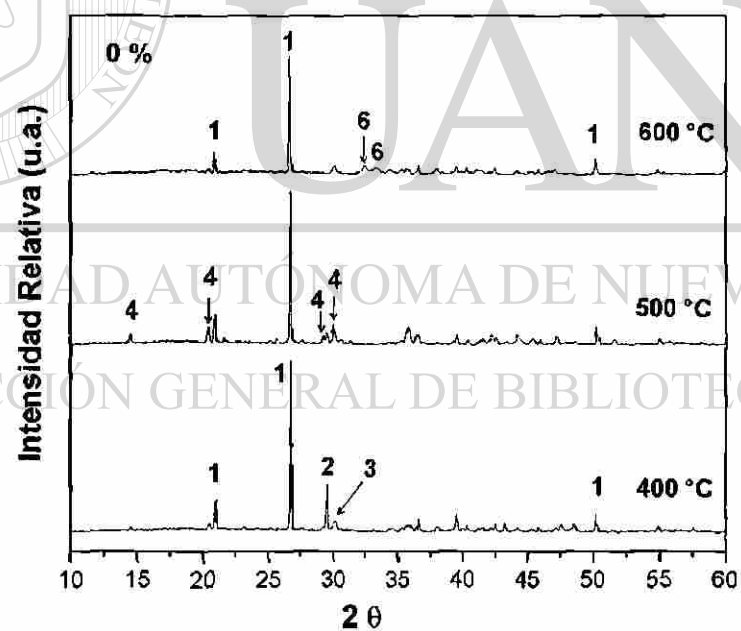
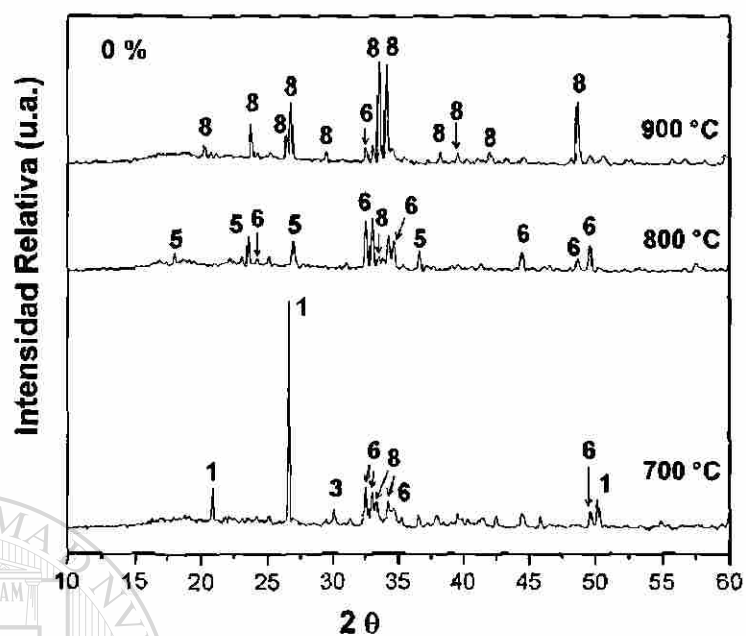


Figura 29 Evolución de la composición 1:1:2 con temperatura utilizando materia prima. 1) SiO_2 , 2) CaCO_3 , 3) Na_2CO_3 , 4) $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, 5) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 6) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 8) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$.

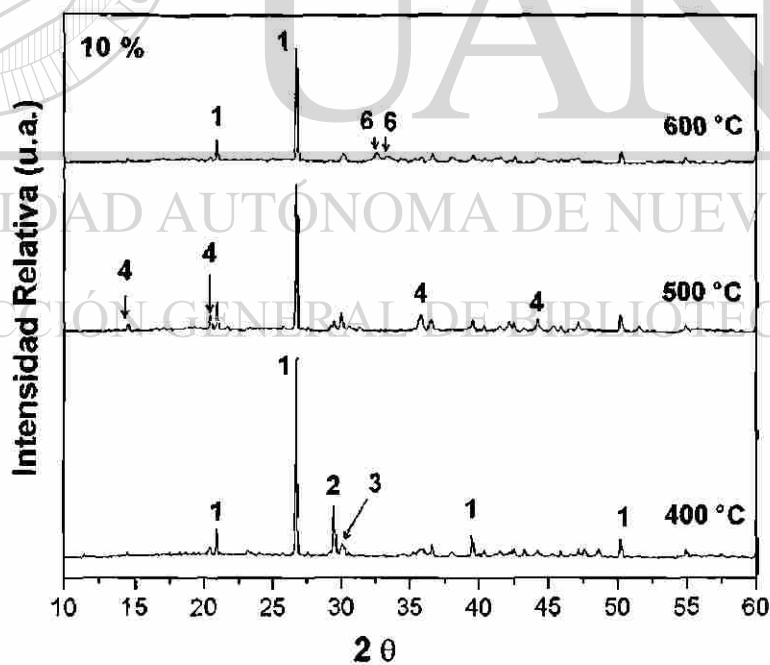
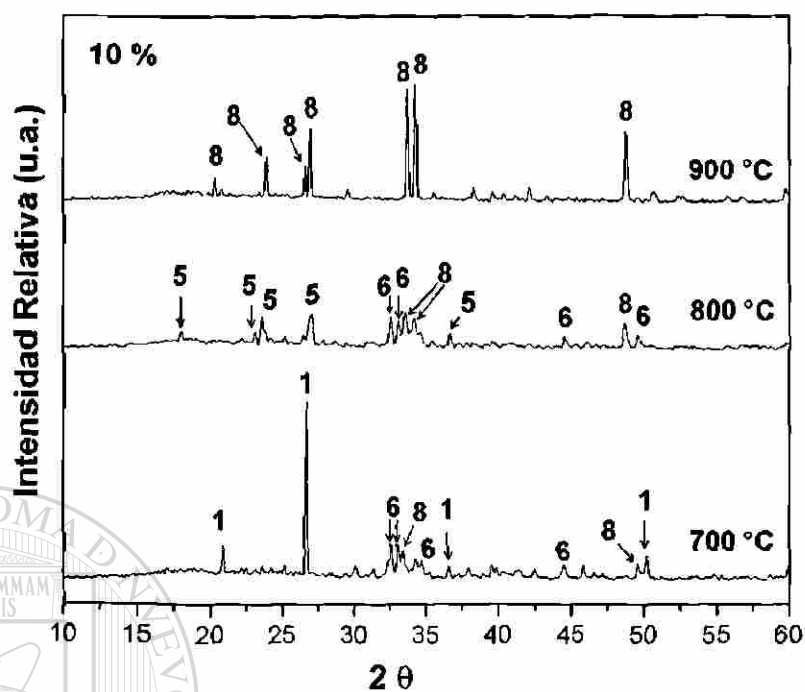


Figura 30 Evolución de la composición 1:1:2 con la temperatura. Materia prima con 10 % de vidrio reciclado. 1) SiO_2 , 2) CaCO_3 , 3) Na_2CO_3 , 4) $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, 5) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 6) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 8) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$.

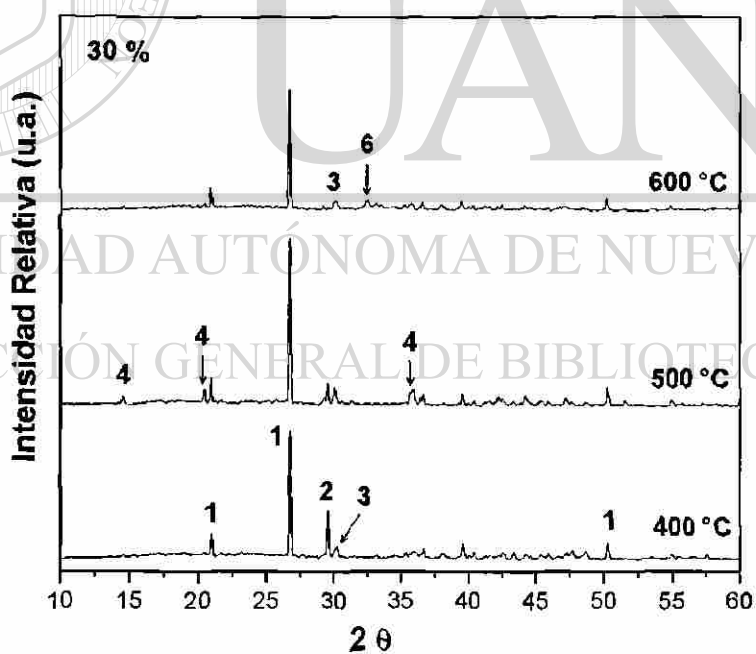
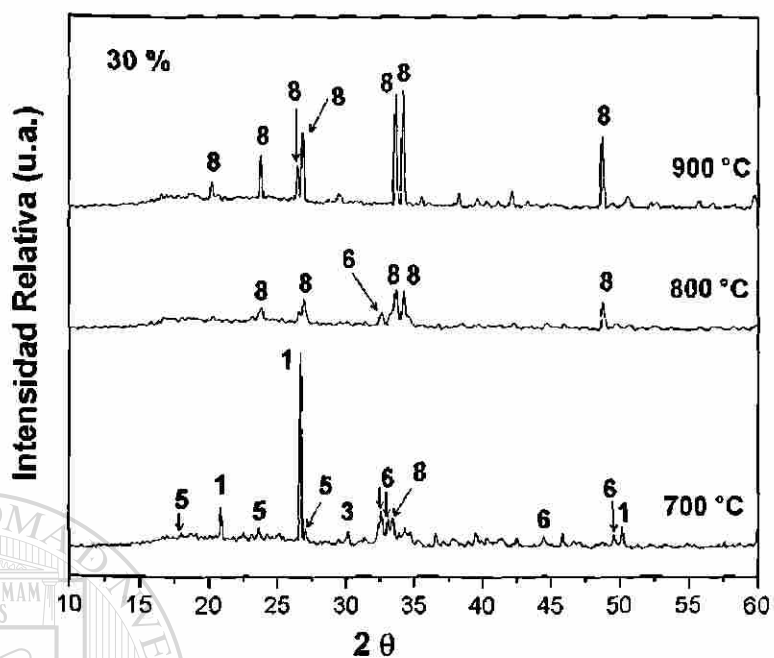


Figura 31 Evolución de la composición 1:1:2 con la temperatura. Materia prima y 30 % de vidrio reciclado. 1) SiO_2 , 2) CaCO_3 , 3) Na_2CO_3 , 4) $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, 5) $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 6) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, 8) $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$.

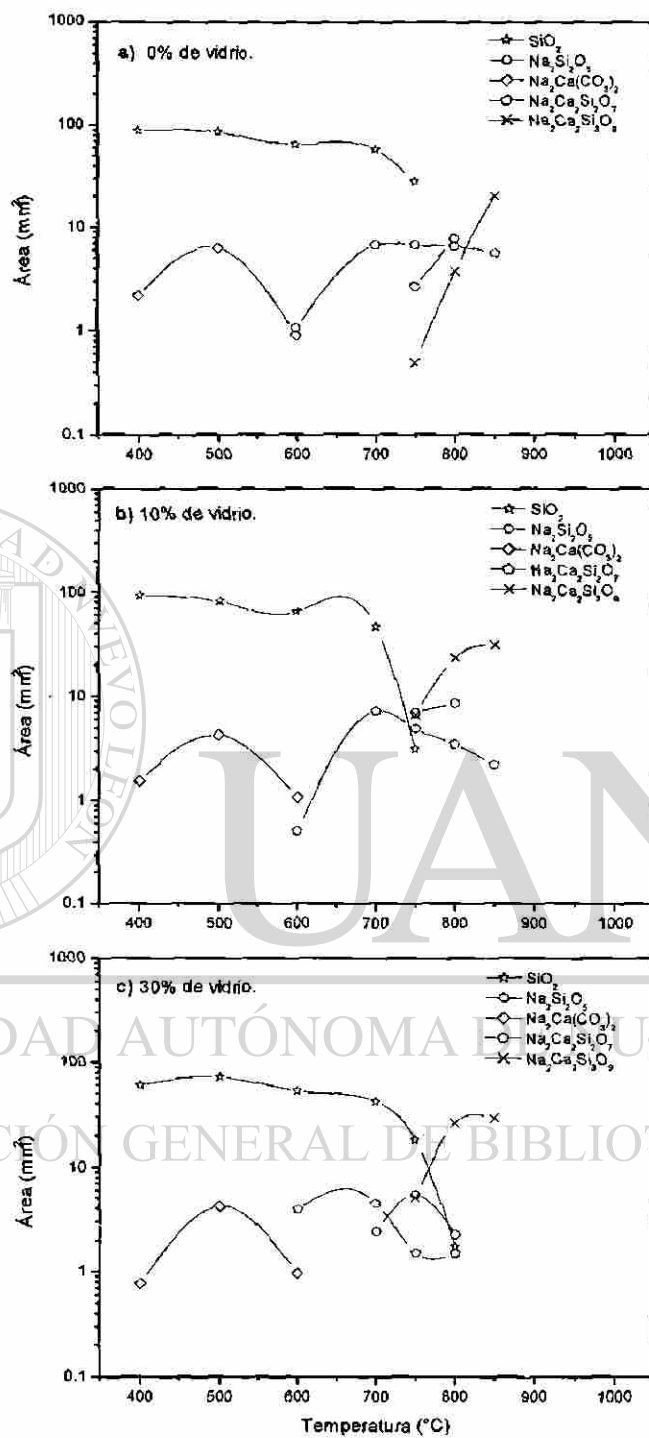


Figura 32 Composición 1Na₂O:1CaO:2SiO₂ (1:1:2) con adición de 0,10 y 30 % peso de vidrio de reciclado.

3.3 Análisis Térmico

3.3.1 Mezclas Utilizando Reactivo Analítico

El estudio térmico (ATD–TG) se realizó en las 9 mezclas iniciales que se sintetizaron utilizando reactivo analítico. El análisis se efectuó en las muestras frescas sin someterlas a un tratamiento térmico previo. En general, durante el proceso de calentamiento se observaron picos endotérmicos correspondientes a la eliminación de agua, eliminación de CO_2 , a la formación de fases y finalmente a la fusión del material. En el enfriamiento sólo en algunas composiciones se registraron picos exotérmicos debidos al cambio polimórfico que presenta la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ (1:2:3). Junto con el análisis térmico se realizó un estudio termogravimétrico (TG) para detectar la pérdida de peso (en %) originado por la eliminación de agua de hidratación y de CO_2 proveniente de

los carbonatos. Como ejemplo se eligieron tres gráficas representativas, que corresponden a cada una de las tres regiones estudiadas con diferente contenido de SiO_2 (50, 57 y 66 %). Las muestras se pesaron antes de iniciar el tratamiento térmico y se registraron a una velocidad de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ durante el calentamiento ($1300\text{ }^\circ\text{C}$) y enfriamiento.

a) Composiciones con 50 % Molar de SiO_2

El termograma para la mezcla $1\text{Na}_2\text{O}:2\text{CaO}:3\text{SiO}_2$ (1:2:3) se muestra en la Figura 33. El peso inicial fue de 11.78 mg, con el tratamiento térmico mostró

una pérdida en peso total de 28 %, que corresponde a la eliminación de agua (1%) y de CO₂ (24 %), y a la fusión del carbonato de sodio que reacciona con la sílice y el calcio para formar los compuestos ternarios (3 %). El peso final de la muestra a 1300 °C fue de 7.98 mg.

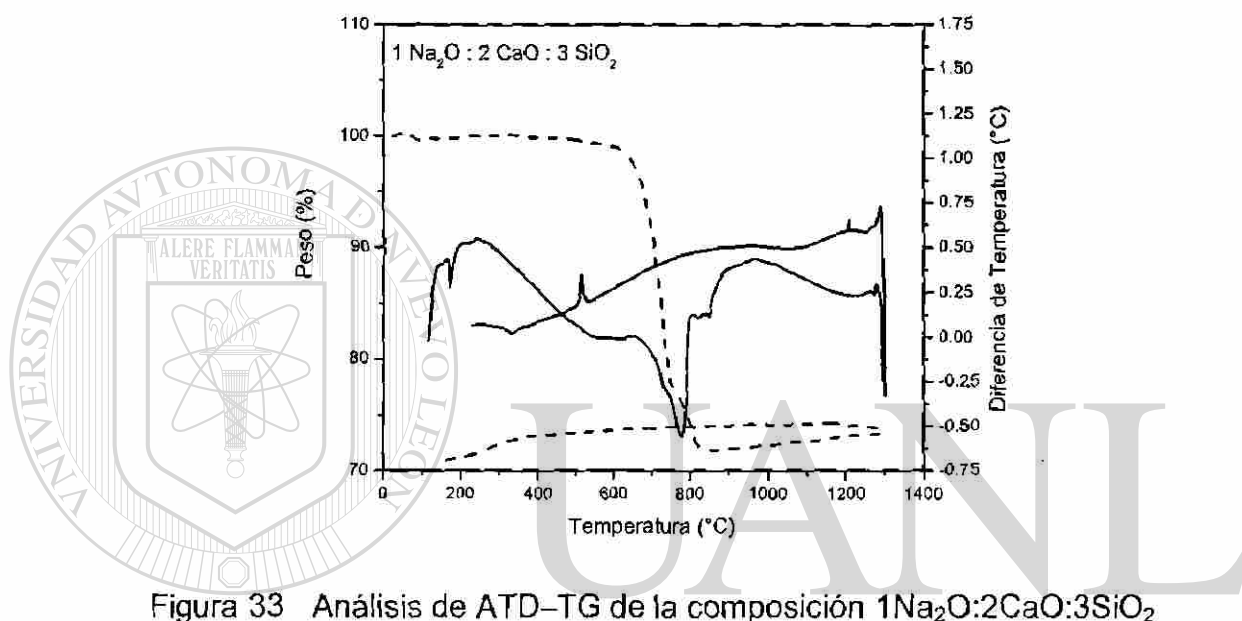


Figura 33 Análisis de ATD-TG de la composición $1\text{Na}_2\text{O}:2\text{CaO}:3\text{SiO}_2$

En el análisis térmico diferencial durante el calentamiento se detectó un pico endotérmico a 90 °C que corresponde a la deshidratación del agua; otro a 580 °C debido a la reacción del carbonato de sodio con dióxido de silicio para formar el disilicato de sodio; en la señal de 730 °C se forma la fase ternaria $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$; a 760 °C se debe a la descomposición del carbonato de calcio y la formación del CaO; la inflexión a 815 °C se asocia con la fusión del carbonato de sodio remanente y el de 825 °C con la formación de la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_8$. Finalmente a 1290 °C se presenta la fusión de la fase (1:2:3). En el enfriamiento se registraron dos picos exotérmicos a 1200 y 450 °C, correspondientes a la

cristalización de la forma alta y baja temperatura de la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, respectivamente.

b) Composiciones con 57 % Molar de SiO_2

La Figura 34 muestra el termograma que se obtuvo de la composición $1.5\text{Na}_2\text{O}:1.5\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ (1.5:1.5:4). El peso inicial fue de 11.33 mg y se registró una pérdida total de 28 %, donde el 3 % se debe a la eliminación de agua y el 25 % a la pérdida del CO_2 de los carbonatos y su posterior reacción con los demás componentes. Esta última cantidad se distribuye en 12.5 % que corresponde a la descomposición del carbonato de calcio alrededor de $700\text{ }^\circ\text{C}$ y el 12.5 % restante, cercano a $800\text{ }^\circ\text{C}$, a la fusión del carbonato de sodio y su reacción con el silicio y el calcio. Se obtuvo un peso final de 8.16 mg.

El análisis del ATD detectó en el calentamiento dos picos endotérmicos a 90 y $110\text{ }^\circ\text{C}$, que indican la pérdida de agua intermolecular e intramolecular,

respectivamente. A mayor temperatura la señal a $580\text{ }^\circ\text{C}$ se debe a la formación del disilicato de sodio, después se forma otro pico endotérmico ancho, como un doblete integrado, con máximos en 700 y $730\text{ }^\circ\text{C}$. El primero corresponde a la reacción del carbonato de sodio con el dióxido de silicio para formar el metasilicato de sodio Na_2SiO_3 , y el segundo se forma la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. Posteriormente, a $760\text{ }^\circ\text{C}$ se observa la descomposición del carbonato de calcio y consecuente formación de CaO . En $815\text{ }^\circ\text{C}$ funde el Na_2CO_3 . Por último, a $1120\text{ }^\circ\text{C}$ el pico exotérmico se debe a la fusión total de la mezcla. Durante el enfriamiento no se observó la formación de picos, debido a que la muestra fundió completamente y en el transcurso de una hora cuando alcanza la

temperatura de 600 °C, no hay suficiente tiempo para poder devitrificar el vidrio.

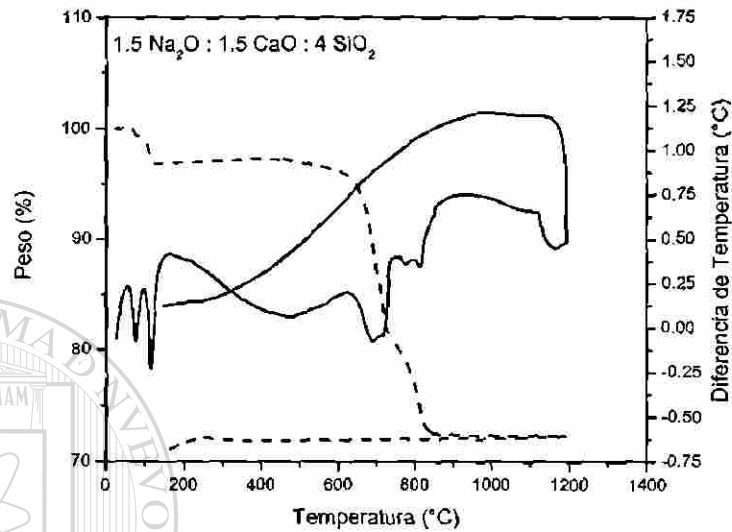


Figura 34 Análisis de ATG-TG de la composición $1.5\text{Na}_2\text{O} : 1.5\text{CaO} : 4\text{SiO}_2$

c) Composiciones con 66 % Molar de SiO_2 .

Para la composición $1\text{Na}_2\text{O} : 2\text{CaO} : 6\text{SiO}_2$ (Figura 35) la cantidad de muestra utilizada fue de 10.28 mg y se registró un cambio total de 22 % que se distribuyen en 2 % en peso a la pérdida de agua, un 13 % a la descomposición del carbonato de calcio y el 7 % restante se debe a la fusión del carbonato de sodio y la reacción de éste con el dióxido de silicio para formar el disilicato de sodio. El peso final de la muestra fue de 8.21 mg.

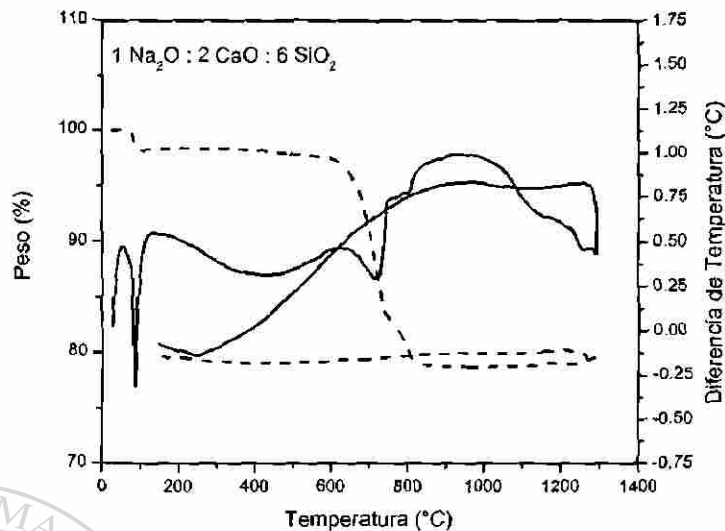


Figura 35 – Análisis de ATD–TG de la composición $1\text{Na}_2\text{O} : 2\text{CaO} : 6\text{SiO}_2$

Durante el calentamiento el ATD mostró la formación de un pico endotérmico a $90\text{ }^\circ\text{C}$ debido a la eliminación de agua, un pico endotérmico a $580\text{ }^\circ\text{C}$ asociado a la formación del disilicato de sodio, un pico ancho alrededor de $730\text{ }^\circ\text{C}$ que corresponde a la formación de las fases ternarias: $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ y $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$. Los picos endotérmicos de 760 y $825\text{ }^\circ\text{C}$ corresponden a la eliminación del CO_2 del carbonato de calcio y fusión del carbonato de sodio, respectivamente. A $1050\text{ }^\circ\text{C}$ se observa una depresión en la curva que indica la fusión total de esta mezcla. Durante el enfriamiento no se registró ningún cambio.

3.3.2 Materia Prima de Origen Industrial con Diferente Concentración de Vidrio de Reciclo

La composición seleccionada para este estudio fue $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$. Esta mezcla se preparó utilizando materia prima de procedencia industrial (arena, caliza y soda) a diferentes concentraciones de vidrio de reciclo (0, 10 y 30 %). Todas estas muestras se registraron desde temperatura ambiente hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, en el calentamiento y en el enfriamiento. Los resultados se presentan en la Figura 36.

a) Con 0 % en peso de vidrio (Figura 36a). El peso de la muestra fue de 10.20 mg. El análisis TG mostró una pérdida de agua de 2 % a $90\text{ }^\circ\text{C}$ y de 3 % a $280\text{ }^\circ\text{C}$ que corresponde a la formación del carbonato doble de sodio y calcio, que después se descompone a $700\text{ }^\circ\text{C}$ evaporando el CO_2 (7 %), y posteriormente reacciona para formar $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. Finalmente el 5 % a $830\text{ }^\circ\text{C}$ se debe a la fusión del carbonato de sodio. El peso final de la muestra fue de

7.55 mg dando una pérdida total de 27 %.

El ATD mostró la formación de ocho picos endotérmicos. Los primeros máximos se encuentran a 85 y $100\text{ }^\circ\text{C}$ producto de eliminación del agua; los de 120 y $180\text{ }^\circ\text{C}$ corresponden a las transformaciones polimórficas de la sílice: la primera señal se debe al cambio de $\gamma \rightarrow \beta$ y la segunda de $\beta \rightarrow \alpha$ de la tridimita; un pequeño pico a $577\text{ }^\circ\text{C}$ corresponde a la transformación del cuarzo de $\beta \rightarrow \alpha$ [Wells, 1962]. En $710\text{ }^\circ\text{C}$ se localiza un pico ancho producto de la eliminación de CO_2 de los carbonatos y a la formación del disilicato de sodio y

de 1:2:3. Un máximo a 854 °C corresponde a la fusión de la fase Na_2CO_3 y por último a 880 °C se observa la fusión parcial de la mezcla.

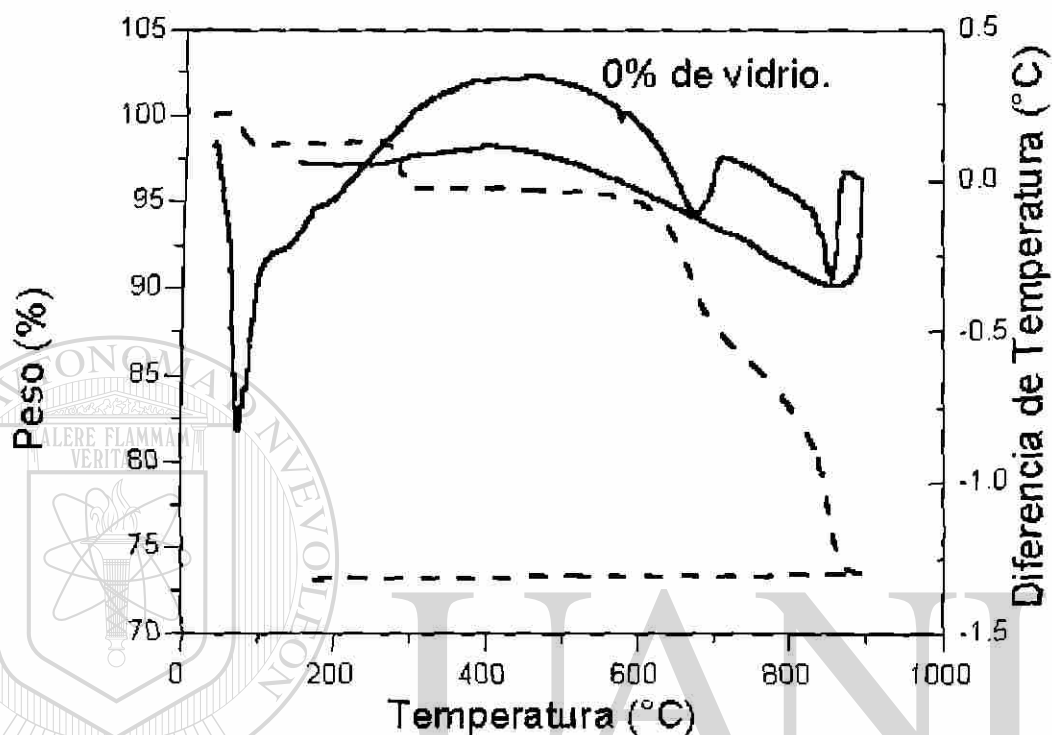


Figura 36a Análisis de ATD-TG de la composición $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ formada a partir de arena, caliza y soda sin adición de vidrio de reciclo.

b) Con 10 % en peso de vidrio (Figura 36b). La muestra analizada inicialmente fue de 11.65 mg. El TG mostró una pérdida total de peso de 24 % distribuido de la siguiente manera: 2.5 % es producto de eliminación del agua presente en la mezcla y el 21.5 % restante del CO_2 . El 7 % a 700 °C se debe a la descomposición del carbonato de calcio y el 13 % a 800 °C se elimina el CO_2 y reacciona del carbonato de sodio con el dióxido de silicio para formar el disilicato de sodio. El peso final de la muestra fue de 8.84 mg.

El análisis ATD mostró un pico a 80 °C producto de la eliminación de agua en la muestra. Los hombros a 110 y 160 °C se deben a las transformaciones de baja temperatura de la tridimita. Una pequeña inflexión a 330 °C se debe a la formación del carbonato doble de sodio y calcio. El de 570°C corresponde a la transformación polimórfica del cuarzo. Posteriormente, se detecta un pico endotérmico a 690 °C producto de la eliminación de los carbonatos y formación del disilicato de sodio. Finalmente a 840 °C, se forma la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ e inicia la fusión parcial de la mezcla.

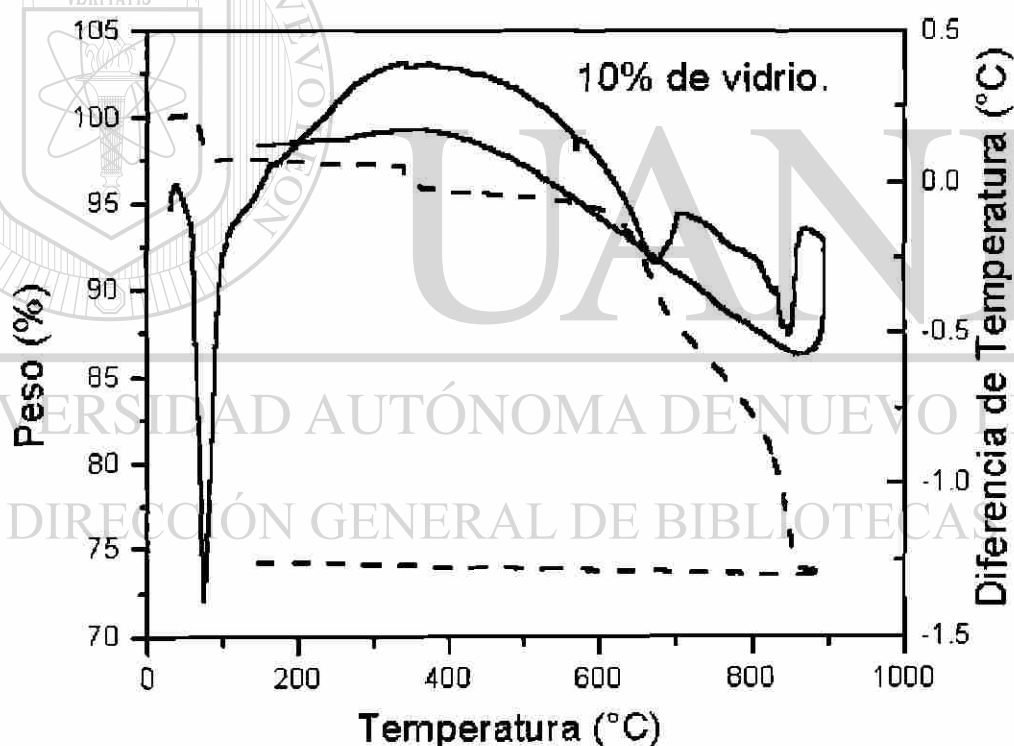


Figura 36b Análisis de ATD–TG de la composición $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ formada a partir de arena, caliza y soda con adición de 10 % de vidrio de reciclaje.

c) Con 30 % en peso de vidrio (Figura 36c). El peso inicial de esta muestra fue de 11.29 mg. El TG presentó una pérdida total de 18.5 % que corresponden

al 2.5 % producto de la eliminación de agua y un 16 % del CO_2 . El peso final de la mezcla fue de 9.21 mg.

En el análisis térmico diferencial se observa la formación de varios picos exotérmicos. El primero se debe a la eliminación de agua a $80\text{ }^\circ\text{C}$; los correspondientes a 120 , 160 y $574\text{ }^\circ\text{C}$ son producto de las transformaciones polimórficas de la tridimita y de cuarzo, respectivamente; el de $330\text{ }^\circ\text{C}$ se debe a la formación del bicarbonato de sodio y calcio; a $681\text{ }^\circ\text{C}$ se eliminan los carbonatos y se forma el disilicato de sodio; finalmente el pico a $830\text{ }^\circ\text{C}$ es producto de la fusión del Na_2CO_3 e inicio de la fusión de la mezcla policristalina.

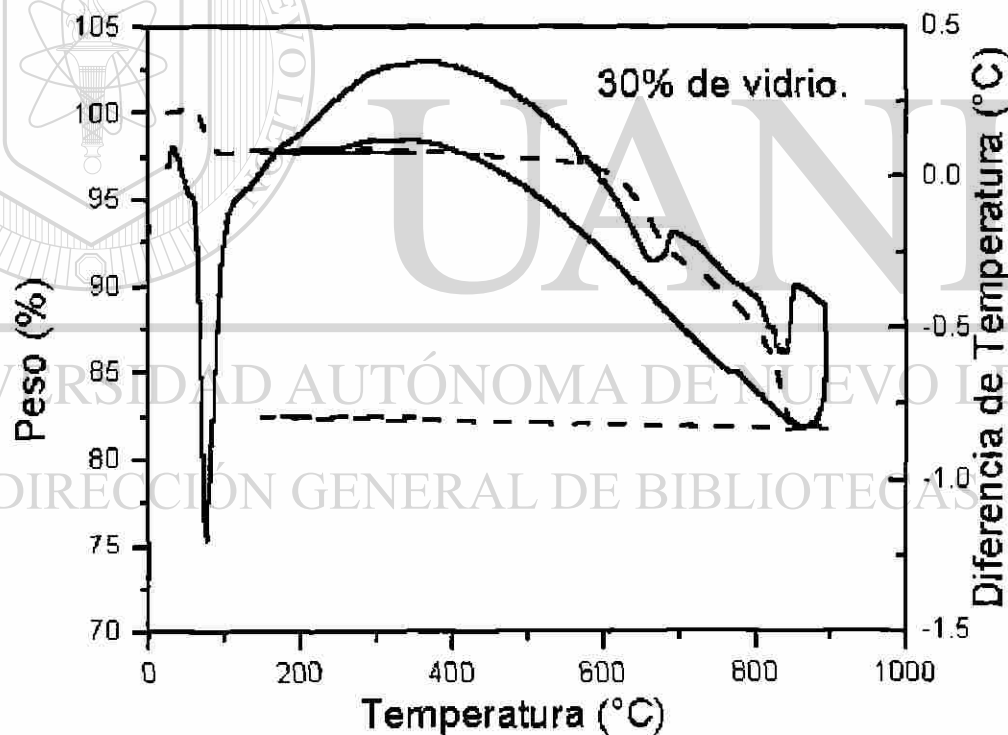


Figura 36c Análisis de ATD-TG de la composición $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ formada a partir de arena, caliza y soda con adición de 30 % de vidrio de reciclaje.

3.4 Fusión y Caracterización de los Vidrios

Una vez identificadas las composiciones que presentaron una reacción completa del sílice, antes del inicio de la fusión parcial, se procedió a calentar la mezcla hasta alcanzar la fusión total y obtener un vidrio homogéneo. Las mezclas se prepararon con materia prima de procedencia industrial. La composición final fue la que comúnmente utiliza la industria en su proceso, la relación molar es la siguiente: 74.1 % SiO_2 , 15 % Na_2O , 10 % CaO y 0.9 % de Al_2O_3 . Cabe hacer mención que 0.38 moles de Na_2O del total se adicionan como Na_2SO_4 que actuará como agente afinante. La preparación de esta mezcla tuvo tres variantes relacionadas con el proceso de dosificación de la materia prima y con el tratamiento de pre-calcinación como se describe a continuación:

1) *Mezcla A.* La materia prima no se sometió a un tratamiento térmico previo a la fusión. La composición molar de la mezcla consistió de 74.1 % de sílice (proveniente de la arena); 15 % de Na_2O que se distribuye en 14.62 % que proviene de la soda y 0.38 % de Na_2SO_4 y 10 % de CaO (obtenido de la caliza). Además se agregó 0.9 % de alúmina.

2) *Mezcla B.* Se inició con una mezcla de tres componentes en la siguiente proporción de materia prima: 24.62 % de SiO_2 , 14.62 % de Na_2O y 10 % de CaO (% molar). Se sometió a un calentamiento previo de 800 °C por una hora y se dejó enfriar. Posteriormente se adicionó la sílice, el sulfato de sodio y

la alúmina para ajustar la composición del vidrio a: 74.1 de SiO₂, 15 de Na₂O, 10 de CaO y 0.9 de Al₂O₃ % molar.

3) *Mezcla C.* La dosificación para la preparación de la mezcla es igual al procedimiento descrito en la mezcla B. La única variante consistió en el tratamiento térmico previo, la mezcla se mantuvo media hora a 800 °C y media hora a 850 °C.

Los vidrios se fundieron hasta 1450 °C siguiendo el perfil de calentamiento descrita en el apartado 2.5 del capítulo 2. A continuación se presentan los análisis físicos efectuados a los tres vidrios sintetizados como son: la densidad y los de viscosidad que están relacionados con el punto de suavizado y los puntos de recocido superior e inferior.

Los valores observados de los puntos fijos de viscosidad y las densidades fueron muy similares en los tres casos, como se muestra en la

TABLA VII.

TABLA VII

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
PUNTOS FIJOS DE VISCOSIDAD Y DENSIDADES DE LOS TRES VIDRIOS

Tratamiento térmico previo	Punto de suavizado (°C)	Punto de recocido superior (°C)	Punto de recocido inferior (°C)	Densidad g/cm ⁻³
Mezcla A Sin tratamiento	741	556	520	2.4793±0.0002
Mezcla B 800°C (1h)	740	557	516	2.4784±0.0002
Mezcla C 800°C (0.5h) 850°C (0.5h)	741	561	518	2.4775±0.0002

El punto de suavizado (*softening point*) se obtuvo a 741 ± 3 °C, los puntos de recocido superior (*annealing point*) e inferior (*strain point*) alrededor de 558 ± 3 °C y 518 ± 3 °C, respectivamente y la densidad fue de 2.4784 ± 0.0002 g/cm³.

Se realizó el análisis químico a la mezcla B, que se trató previamente a 800 °C durante 60 minutos y posteriormente se llevó a la fusión. Se cuantificaron nueve óxidos que se describen en la TABLA VIII.

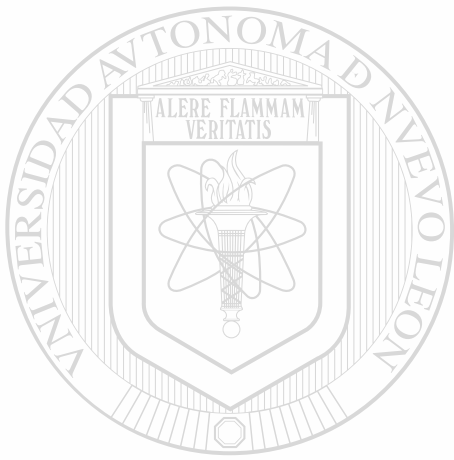
TABLA VIII

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL VIDRIO OBTENIDO A PARTIR DE MATERIA PRIMA DE ORIGEN INDUSTRIAL PRE-REACCIONADA A 800°C (1 h).

Óxidos	% peso
SiO ₂	72.72
Na ₂ O	14.55
CaO	9.13
Al ₂ O ₃	2.45
MgO	0.13
Fe ₂ O ₃	0.110
BaO	0.024
K ₂ O	0.33
SO ₃	0.36
TiO ₂	0.092

Para determinar el efecto de pre-calcinación sobre la formación de las burbujas, se analizaron los vidrios con el microscopio óptico. Inicialmente se observó una gran diferencia en el tamaño de las burbujas con un radio de 2 mm en las muestras sin pre-calcinación (Figura 37a) y de 5 mm utilizando materia prima pre-calcinada (Figura 37b y c).

Se hizo el mismo estudio adicionando al vidrio un afinante (Na_2SiO_4) (Figura 38) y se observó que la mezcla B mostró mejores características visuales en cuanto a transparencia y homogeneidad, presentó menor cantidad de burbujas con un tamaño de 5 mm y de acuerdo a la ecuación de Stoke [Shelby, 1997] este tamaño favorecerá que la burbuja se eleve a la superficie del fundido, de tal manera que pueda ser eliminada con mayor facilidad.



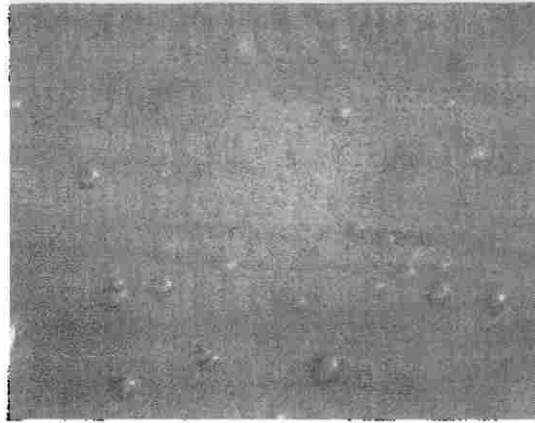
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

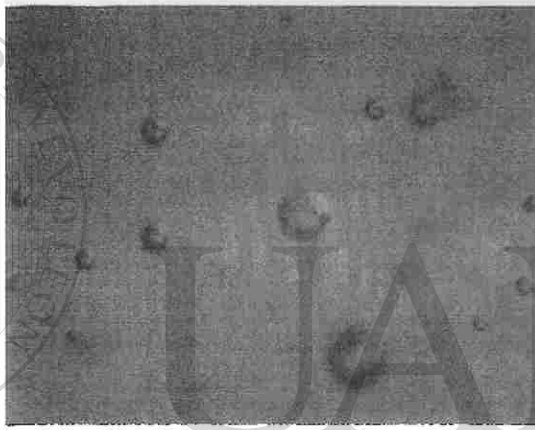


DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

a)



b)

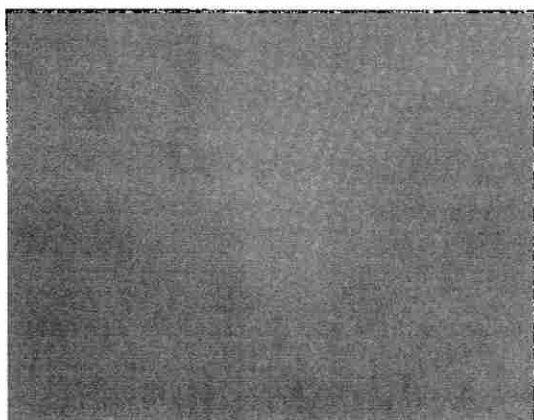


c)

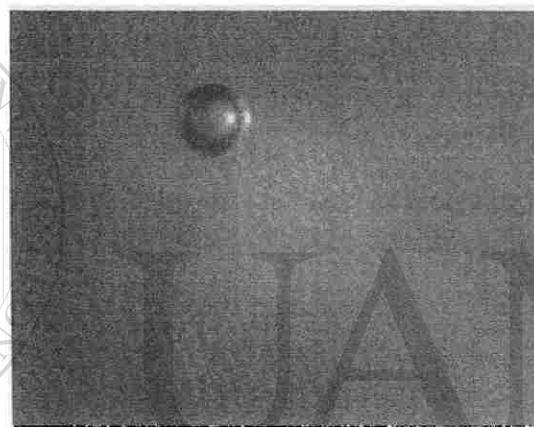


Figura 37 Efecto comparativo que presentan las burbujas en la vitrificación (ampliación 100X) a) sin pre-calcinación b) pre-calcinando a 800°C durante una hora y c) pre-calcinando a 800 °C (0.5h) y 850°C (0.5h).

a)



b)



c)

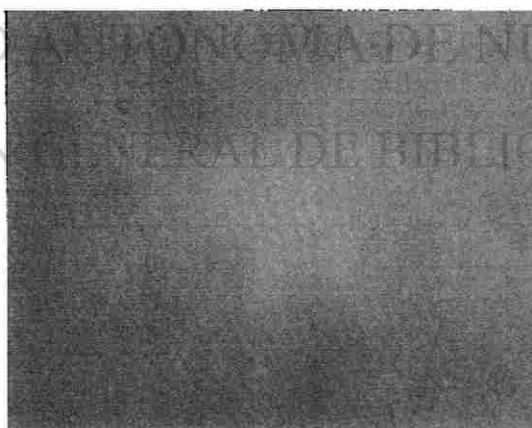


Figura 38 Efecto comparativo que presentan las burbujas en la vitrificación con adición de Na_2SO_4 como afinante (ampliación 100X) a) sin pre-calcinación b) pre-calcinando a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora y c) pre-calcinando a $800\text{ }^\circ\text{C}$ (0.5 h) y $850\text{ }^\circ\text{C}$ (0.5h).

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se describen los fundamentos sobre equilibrio químico y térmico considerados, para seleccionar las composiciones que mostraran la mejor reactividad por estado sólido. Se eligieron 9 mezclas con diferente contenido de sílice (50, 57 y 66 % de SiO_2) y se describe la evolución en la formación de las fases por efecto de la temperatura. Se detectaron tres mezclas en la región de solución sólida que mostraron una reactividad total a 750 °C. Se estudia además, el efecto de compactación de la materia prima y su influencia sobre la reactividad de las mezclas, previa al proceso de fusión, y se analiza el efecto que tiene la formación del bicarbonato doble de sodio y calcio sobre la difusión de los metales alcalinos dentro de la red de silicatos. Posteriormente, se presenta la adición de diferentes proporciones de vidrio de reciclaje (10 y 30%) y se compara la influencia en la reactividad de los componentes, entre mezclas sintetizadas con reactivo analítico o utilizando materia prima de origen industrial. Además, se señalan los beneficios que presenta el uso de materia prima pre-calcinada en el proceso de obtención de un vidrio con características químicas y físicas equivalentes a un vidrio de uso comercial. Finalmente se mencionan las ventajas que se obtendrían al emplear estas mezclas pre-calcinadas en la fabricación de vidrio sódico-cálcico.

4.1 Efecto de la Reactividad de la Materia Prima

Uno de los retos de la industria de fabricación de vidrio sódico-cálcico tradicional es optimizar las operaciones del proceso y mejorar el rendimiento a través de diversas acciones. como reducir el consumo de energía, obtener un control de las emisiones que afectan la calidad del aire, incrementar la capacidad en el horno, y sobre todo asegurar la calidad del producto. Una de las propuestas más viables es utilizar como materia prima mezclas previamente calcinadas de compuestos ternarios como: $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12}$, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ y $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ [Pita y Bolio, 2000]; inclusive se han utilizado mezclas que contienen una proporción muy baja de sílice, hasta un 33 % molar, que corresponde a la fase $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ [Dickinson, 1991]. En otros trabajos se ha propuesto sintetizar y precalcinarse en forma independiente los metasilicatos de sodio y calcio [Demarest, 1990].

Para obtener un vidrio comercial es necesario ajustar las mezclas iniciales (pre calcinadas) a la formulación final, que contiene entre un 60 hasta un 75 % de sílice. Sin embargo, con estas propuestas es necesario tener un control estricto de la temperatura para evitar la presencia de la fase líquida, que origina la formación de aglomerados previos a la fusión. Por otro lado, la presencia de una alta concentración de sílice libre incrementa el gasto de energía necesario para la producción de un vidrio homogéneo, durante la etapa de fusión. Por consiguiente, en este trabajo se proponen composiciones alternas que favorezcan la reactividad total entre los componentes en fase

sólida y que además se incremente la diferencia entre las temperaturas de reacción entre los sólidos y el inicio de la fusión.

Dado que los diagramas de fases proporcionan información sobre la interacción entre los sólidos, sobre la estabilidad térmica de las fases, describe los procesos de fusión y de cristalización, etc. [Hummel, 1984], se realizó un análisis exhaustivo sobre el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (Figuras 4-6, capítulo 1) para definir las proporciones más adecuadas para efectuar este estudio. Se observaron las siguientes características:

a) En la región limitada por las fases $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{CaSiO}_3-\text{SiO}_2$ se localizan cuatro fases ternarias $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12}$ (1:1:5), $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ (1:3:6), $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ (2:1:3) y $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}$ (1:2:3) cuyos puntos de fusión elevados son de 1050, 1045, 1150 y 1289 °C, respectivamente. Además sobre la línea de unión $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ se localizan dos compuestos binarios $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (1:2) y $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$ (3:4), con puntos de fusión alrededor de 800 °C.

b) Existen 7 puntos eutécticos y peritéticos con temperaturas de fusión bajas, entre 750 a 827 °C, cercanos a la unión $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ con concentraciones de calcio menores al 10 % molar. En este caso, cuatro de los puntos triples limitan el campo de cristalización primaria de la composición $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12}$, por lo tanto, seleccionar composiciones en esta región no es adecuado porque la formación de la fase vítrea iniciará a temperaturas muy bajas.

c) Los puntos peritéticos de mayor temperatura que limitan el campo de cristalización de βCaSiO_3 , se presentan a 1030, 1035 °C y dos a 1125 °C. Las composiciones que se encuentran en la región limitada por estos puntos

invariantes, funden a temperaturas por arriba de 1000 °C y se encuentran cerca de la fase $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12}$ (1:1:5).

d) Las composiciones dentro de los triángulos de compatibilidad que involucren a la sílice como una fase de equilibrio, tienen el inconveniente de que a temperaturas elevadas se obtendrá este óxido sin reaccionar porque constituye uno de los vértices del triángulo, además la temperatura de fusión de las mezclas aumentará con el contenido de sílice.

e) Por último, las mezclas que contengan una concentración de sílice menor (con 50 %) muestran una región amplia de soluciones sólidas entre las fases $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}$ y $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ que se extiende hacia el interior del ternario, esto es hacia las fases $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ y $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Tomando en cuenta estas consideraciones, se seleccionaron nueve composiciones que se indican claramente sobre el diagrama isotérmico propuesto por Moir y Glasser, 1976 (Figura 39). Se eligieron tres mezclas con

66 % de sílice, porque se encuentran junto a la fase 1:1:5, que se utiliza actualmente en el proceso de fabricación del vidrio industrial [Pita y Bolio, 2000]. Por otro lado, aprovechando la presencia de regiones extensas de soluciones sólidas se eligieron seis mezclas con 57 y 50 % de sílice y al incrementar el contenido de alcalinos la reactividad entre los componentes se verá favorecida.

Generalmente, las reacciones por estado sólido que involucran silicatos forman varias fases que aparecen dependiendo del tiempo de reacción y de la relación molar entre los reactivos [Ropp, 2003]. Los tipos de reacciones que pueden ocurrir cuando se tienen mezclas heterogéneas pueden ser de

descomposición como la eliminación del CO_2 a partir de los carbonatos; de síntesis cuando se forman los silicatos binarios a partir de los óxidos y por último, las reacciones denominadas consecutivas que se presentan cuando se añade a un compuesto binario mayor cantidad de los óxidos para obtener los silicatos ternarios.

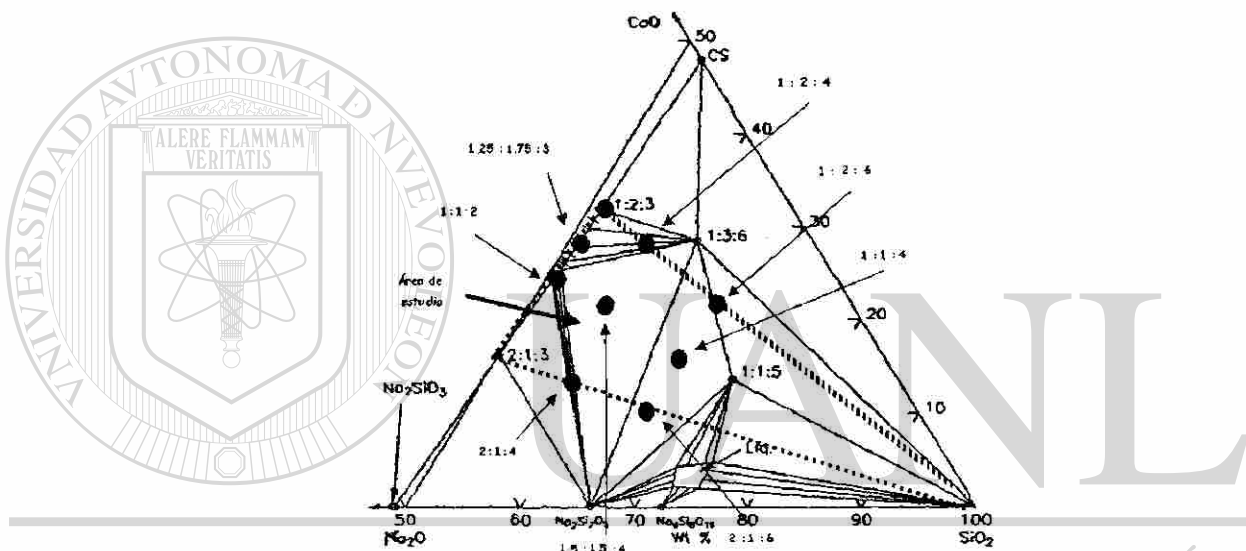


Figura 39 Composiciones analizadas en este estudio, señaladas con un punto ● sobre el diagrama isotérmico a 770 °C tomado de Moir y Glasser, 1976.

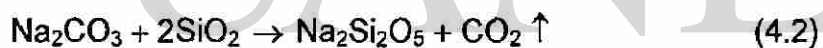
Para observar la evolución de las reacciones durante el calentamiento y analizar la interacción entre las fases, se efectuó un análisis cualitativo y semicuantitativo de las fases cristalinas observadas durante un tratamiento térmico progresivo desde 400 hasta 900 °C. Para ello, fue necesario someter las mezclas a tratamientos prolongados (6 horas) para poder detectar por

difracción de rayos X los compuestos formados en cada etapa de la reacción. Se observaron las siguientes generalidades.

- El óxido de calcio (cal) se obtuvo como producto de la descomposición del carbonato de calcio (ecuación 4.1 en las mezclas que contienen 57 % de sílice) a temperaturas 50 °C por debajo de la que presenta el carbonato puro (751 °C). Hacia la región de mayor contenido de alcalinos (50 % de sílice) incrementa la velocidad de la reacción y disminuye la temperatura de descomposición hasta 650 °C.



- En todas las mezclas se observó la formación de $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, la presencia de esta fase se debe a que en este intervalo de temperatura se lleva a cabo la eliminación del CO_2 y la consecuente reacción entre la soda y la sílice (ecuación 4.2).



- Las composiciones con alto contenido de carbonato de sodio favorecieron la formación del metasilicato de sodio



- La formación de la fase ternaria $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ se presentó solo en las composiciones con 50 % de sílice, la cual se puede sintetizar a partir del producto de la reacción entre el carbonato doble con la cal y la sílice de acuerdo a la ecuación (4.4), o entre la reacción del metasilicato de sodio con la cal y la sílice, según la ecuación (4.5)





• Con exceso de metasilicato de sodio se favorece la formación de la fase $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ detectada en la región del 50 % de sílice.



• La devitrita, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ aparece en mezclas ricas en sílice de 66 % y en la región del 57 % sólo en la composición con mayor contenido de calcio.



• En todas las composiciones estudiadas se identificó $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. La gran estabilidad de esta fase se atribuye a la diversidad de posibilidades que puede seguir para su obtención, como se señalan en las ecuaciones 4.8 hasta la 4.11.

i) En todas las composiciones la reacción que procede es



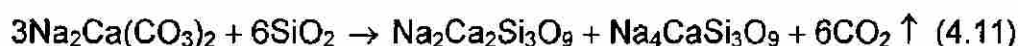
ii) En la región de alta concentración de alcalinos se observa



iii) Esta ecuación se presenta en la región con ≤ 57 % de sílice



iv) Este tipo de reacción se presenta en la región con 50 % de sílice y alto contenido de sodio



Las composiciones con 50 % de sílice se analizaron en el microscopio y no se identificó la presencia de fase líquida en el intervalo de 400 a 1000 °C. Estos resultados se atribuyen a que se encuentran en la región de solución sólida

(entre las fases $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ y $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$) y tienen temperaturas de fusión superiores a $1149\text{ }^\circ\text{C}$, de acuerdo al diagrama de fases de Moir y Glasser, 1974.

Para composiciones con 57 % de SiO_2 , se detectó la presencia de líquido a bajas temperaturas de 700 a $850\text{ }^\circ\text{C}$ que se señalan con una línea vertical en la Figura 15. La formación de la fase líquida inició cuando aún se tenía sílice sin reaccionar, en las composiciones con relación de metales alcalinos y alcalino-térreos de $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ entre 0.5 y 1. Cuando esta relación aumenta a 2, los componentes de la mezcla reaccionaron totalmente $100\text{ }^\circ\text{C}$ antes del inicio de la fusión. Por lo tanto, la elevada reactividad de la sosa y un mayor contenido de este componente, favorecen la fusión a temperaturas menores.

Por otro lado, en la región con 66 % de sílice la formación de la fase líquida inicia cuando aún se tiene SiO_2 sin reaccionar en las tres composiciones. Para el caso de muestras con alto contenido de sodio que se localizan dentro del

triángulo $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ – $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ – $\text{Na}_2\text{CaSiO}_5$ y que presentan una proporción $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ entre 1 y 2, la temperatura de formación fue de $750\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 18 c-f). En cambio, las composiciones con una relación baja, de 0.5, la fusión parcial inició a partir de $800\text{ }^\circ\text{C}$ (Figuras 18a y 18b). En esta región los datos experimentales presentaron una temperatura menor a la reportada por Shahid y Glasser, 1971, de aproximadamente $30\text{ }^\circ\text{C}$, debido a que los tiempos en el tratamiento térmico eran largos y que se realizaron moliendas mecánicas continuamente, favoreciendo de esta manera la interacción entre los componentes.

Las composiciones que mostraron una reacción total de la sílice a la temperatura mas baja de 800 °C, sin la presencia de fase líquida fueron tres (que se señalan en la TABLA IX):

- $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ (2:1:4)
- $1.25\text{Na}_2\text{O}:1.75\text{CaO}:3\text{SiO}_2$ (1.25:1.75:3)
- $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:2\text{SiO}_2$ (1:1:2)

Estas tres composiciones se localizan en la región de solución sólida, lo que favorece la difusión de los alcalinos en la red de sílice para formar varios silicatos binarios y ternarios, de tal manera que la reactividad entre los componentes inicia partir de 750 °C. Por este motivo, se seleccionaron estas tres mezclas para ser analizadas con materia prima de procedencia industrial y posteriormente se adicionó vidrio de recicló.

TABLA IX

VARIACIÓN EN EL CONTENIDO DE SiO_2 LIBRE (%) EN LAS COMPOSICIONES ESTUDIADAS, CON EL TRATAMIENTO TÉRMICO

Comp. Temp. (°C)	1:2:6	1:1:4	2:1:6	1:2:4	1.5:1.5:4	2:1:4	1:2:3	1.25:1.75:3	1:1:2
400	100	100	100	100	100	100	100	100	100
500	88	90	86	88	88	88	100	100	87
600	78	76	75	78	72	62	89	75	64
700	60	57	50	61	55	47	72	62	47
750	36	14	10	34	22	36	57	48	25
800	16	4	0	14	0	0	38	0	0
850	12	0	0	0	0	0	0	0	0
900	8	0	0	0	0	0	0	0	0

4.2 Influencia de la Compactación de la Materia Prima Sobre la Reactividad de las Mezclas

El fenómeno de difusión controla los procesos que se llevan a cabo en las reacciones por estado sólido. La reactividad aumenta cuando los componentes de la materia prima están íntimamente mezclados y al aplicar cierta cantidad de energía favorece la movilidad de los átomos hacia la interfase donde se realiza este proceso [Roop, 2003]. Éste origina la formación de una mezcla de compuestos, donde la relación composicional depende de su estabilidad termodinámica y de la temperatura a la cual se efectúa la reacción; y es un proceso que continua hasta que se formen los compuestos correspondientes al equilibrio.

En el caso de las reacciones químicas por estado sólido que involucren silicatos, el proceso de la reacción es muy lento aún cuando se aplique energía, porque el proceso de difusión es limitado; debido a que la red cristalina tridimensional de silicatos es muy estable y los átomos que se mueven a través de esta red (M^+ , M^{2+}) se reacomodan rompiendo enlaces O-Si-O y forman otros, hasta obtener una nueva estructura cristalina. La movilidad de los cationes metálicos (Na^+ y Ca^{2+}) depende de la naturaleza de los compuestos que los originan, por ejemplo cuando se usan carbonatos la reacción será más rápida que si se utiliza el óxido metálico. Por otro lado, cuando algunos de los reactivos actúan como fundentes, esto es que favorecen la fusión de la mezcla a temperaturas menores, la reacción se lleva a cabo por la disolución de alguno

de los componentes que favorece el transporte de los átomos a la zona de reacción [Liebau, 1985].

En este trabajo se analizaron 9 composiciones con diferentes tratamientos en la materia prima, en forma de polvo y compactadas en pastilla, (en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$) y presentaron la formación de diferentes fases. A bajas temperaturas (500 – 600 °C) se forma el disilicato de sodio ($\alpha\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$); a temperaturas superiores (700 °C) se identifica el silicato ternario $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. El CaO se observó en todas las mezclas que se trataron en forma de polvo, además en las compactadas con 66 % de sílice donde la relación entre alcalinos $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ era mayor que 1. Se identificó la formación de otras fases ternarias en la región con 50 % molar de sílice como: $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_8$ y la devitrita $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$, en composiciones con 66 % de sílice.

Los estudios realizados por difracción de rayos X en las regiones con 50, 57 y 66 % de sílice (Figuras 12, 15 y 18), mostraron que la mayor reactividad se presentaba en las mezclas compactadas con bajo contenido de sílice (50 %), este comportamiento se atribuye a la formación del carbonato doble de sodio y calcio $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, compuesto que no se observó al procesar la muestra sin compactar. Por lo tanto, el proceso de compactación incrementa el contacto entre los reactivos y promueve la reacción para producir el carbonato doble de sodio y calcio. Posteriormente, su presencia favoreció la difusión de los componentes en la mezcla sólido-sólido y además actuó como un fundente por contener dos átomos alcalinos.

En la región con 57 % molar la mayor reactividad se presentó en las mezclas compactas, debido a la formación del carbonato doble. La que mostró menor cantidad de sílice libre al final del tratamiento térmico fue la composición 2:1:4. La reactividad se ve favorecida por la elevada concentración de sodio, cuya relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ es de 2; por lo tanto, la sílice reacciona totalmente sin observarse la presencia de fase líquida, permitiendo un intervalo de temperatura de 100 °C antes de iniciar la fusión (Figuras 15 e y f).

Sin embargo, en las composiciones con 66 % la formación de la fase líquida se formó mucho antes de que finalizara de reaccionar la sílice, presentando además la formación de la devitrita ($\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$) en toda la región. Éste compuesto es un componente no deseable en el proceso de fabricación del vidrio porque origina la devitrificación.

Se conocen varias patentes sobre algunos procesos en la fabricación de vidrio donde proponen el uso de material prensado (briquetas) pre-calcinado,

señalando que se obtiene un proceso más limpio [Urabe, et al. 1992, Fairchild y Hockman, 2001]; sin embargo, no determinan el efecto de la compactación con relación a la reactividad de los materiales y tampoco se presenta información de la pérdida de materia prima debida a la descomposición o volatilización antes de la fusión. De manera contraria, se ha adjudicado que la presencia de sílice libre policristalina en la temperatura de fusión de la mezcla, se debe a la volatilización de los óxidos alcalinos [Shelby, 1997]. Por esta razón, se analizó la pérdida de peso en cada etapa de la reacción (Figuras 19, 20 y 21). En este trabajo se determinó que la pérdida en peso correspondió solo a la eliminación de los carbonatos y no a la volatilización de alcalinos, en el intervalo de

temperatura estudiada. Se observó además que la temperatura de mayor reactividad se presenta a 700 °C, y todavía disminuye en las mezclas compactas con 50 % sílice (región de solución sólida) hasta 650 °C. Estos datos concuerdan con los resultados obtenidos por difracción de rayos X, en donde se observa que las mezclas que contienen 50 % de sílice (Figura 12), forman el mayor número de fases con una alta proporción.

Para analizar el comportamiento de los carbonatos se registraron los termogramas del Na_2CO_3 y del CaCO_3 (Apéndices G y H). Se observó para el CaCO_3 que la reacción de descomposición es a 760 °C y la pérdida en peso corresponde a la eliminación del CO_2 . Sin embargo, el carbonato de sodio mostró un pico exotérmico a 850 °C, que se relaciona con su temperatura de fusión (851 °C) y no se observó una pérdida en peso del material, por lo que este compuesto funde directamente sin pasar por un proceso de descomposición.

Por consiguiente, se calculó la pérdida teórica (% de peso) debido a la eliminación de los carbonatos y se comparó con el obtenido experimentalmente por termogravimetría. En la TABLA X se observa que ambos valores son similares. Por lo tanto, el carbonato de sodio reacciona totalmente con los otros componentes de la mezcla, y no hay pérdida por volatilización del Na_2O en el intervalo de 400 a 900 °C.

TABLA X

COMPARACIÓN DE LA PÉRDIDA DE CO₂ TEÓRICO Y EXPERIMENTAL
(% EN PESO)

% molar de SiO ₂ en la mezcla	Pérdida CO ₂ teórico % en peso	Pérdida de CO ₂ experimental % en peso
50	27	28
57	24	23
66	19	18

4.3 Efecto de la Adición de Vidrio de Reciclo

La adición de vidrio de reciclo durante el proceso de fusión refleja un beneficio en el valor agregado en la manufactura de productos de vidrio. La utilización de este material requiere generalmente menor energía en el proceso y los productos fabricados presentan una calidad física y estética similar a los obtenidos a partir de materia prima sin la adición de este componente.

Tradicionalmente se añade un 15 % de vidrio de reciclo en el proceso, sin embargo se tiene el interés de incrementar un 30 o hasta 50 % de material reciclado [Bailey y Col. 2002], ya que por cada 1 % de vidrio reciclado que se utilice disminuye un 0.5 % de energía necesaria para la fusión de la mezcla, se alarga la vida media del horno y disminuye la emisión de gases contaminantes.

Con el propósito de estudiar la influencia de la adición de vidrio reciclado sobre la reactividad entre los componentes, se seleccionaron las composiciones que no mostraran sílice libre y fase líquida, durante el proceso de reacción sólido-sólido siendo las siguientes: Na₂O:CaO:2SiO₂, 1.25Na₂O:1.75CaO:

$3\text{SiO}_2, 2\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:4\text{SiO}_2$. Se adicionó 10 y 30 % en peso de vidrio, y se sometieron a un tratamiento térmico para determinar el porcentaje óptimo de vidrio de reciclo. Este estudio se realizó en forma comparativa utilizando reactivos analíticos y materia prima de procedencia industrial.

Se recomienda que el vidrio de reciclo utilizado en el proceso tenga un tamaño de partícula ideal de 0.6 centímetros, debido a que tamaños mayores de 1.8 centímetros no favorecen la interacción entre los componentes químicos de la mezcla e incrementan el tiempo de fusión, además de que promueven defectos en el producto (por ejemplo burbujas) y parte de la materia prima no reacciona, lo que ocasiona la formación de cordones o estrías. Aunque también es importante considerar, que el vidrio de reciclo con tamaños finos menores de 0.15 centímetros tienden a atrapar pequeñas burbujas de aire que producen problemas en la fusión y por lo tanto, es necesario adicionar agentes afinantes; para incrementar el tiempo de residencia en el horno y eliminar las burbujas del

fundido [Courtney, 1997]. Tomando en cuenta estas consideraciones y que las reacciones de pre-calcinación se llevan a cabo a temperaturas por debajo del punto de fusión, se procedió a moler el vidrio reciclado a un tamaño de partícula que pasara a través de la malla de $425\ \mu\text{m}$ y se retuviera en la malla de $300\ \mu\text{m}$.

Este tratamiento se realizó sintetizando las mezclas con reactivo analítico y con materia prima de procedencia industrial. Los resultados del análisis semicuantitativo mostraron con el primero, que la proporción de sílice libre disminuye progresivamente con el incremento de la temperatura (Figura 40 a, c

y e) y las fases que se forman son diferentes cuando no se adiciona vidrio de reciclado. En cambio en el segundo caso, la eliminación de sílice libre se presenta a temperaturas más bajas, hasta 650 °C (Figura 40 b, d y f) y las fases que se forman son las mismas con y sin adición de vidrio, debido a que la composición de ambas mezclas es similar.

Del análisis de la variación del porcentaje de sílice libre con la temperatura, se deduce que el avance de las reacciones se ve favorecido al adicionar vidrio reciclado en las composiciones con mayor contenido de alcalinos, esto es para $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:2\text{SiO}_2$ y $1.25\text{Na}_2\text{O}:1.75\text{CaO}:3\text{SiO}_2$. Aunque, variaciones en la proporción de este componente no mostró diferencias significativas si se añadía un 10 o un 30 % en peso. Esto se observa claramente en la Figura 40 donde se muestra el % de sílice libre sin reaccionar a diferentes temperaturas, con 0, 10 y 30 % en peso de vidrio.

Para la composición $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ (Figura 40 e, f) este comportamiento se invierte, la mayor reactividad se registró sin añadir vidrio reciclado. En este caso, el intervalo de temperatura entre la reacción sólido-sólido y la reacción sólido-líquido (Figura 15) es muy pequeño y considerando que la temperatura de transición vítrea del vidrio reciclado es alrededor de 550 °C, entonces puede favorecer la reacción sólido-líquido, mediante un proceso de nucleación.

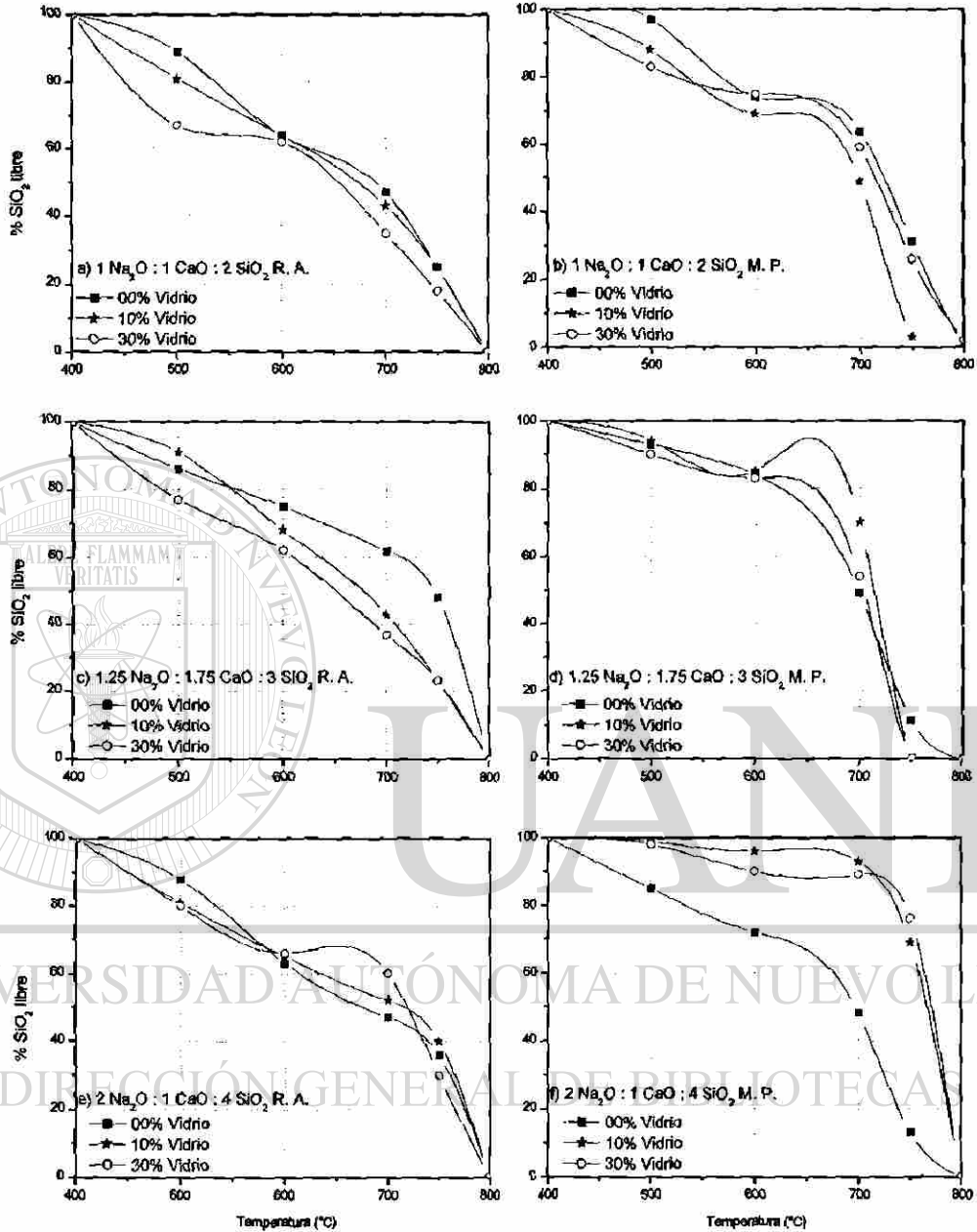


Figura 40 Variación de la sílice libre con la temperatura, en las composiciones 1:1:2, 1.25:1.75:3 y 2:1:4 a partir de reactivos analíticos y materia prima industrial, con 0, 10 y 30 % de vidrio de reciclaje.

4.4 Comportamiento de la Pre-calcinación de la Materia Prima y su Efecto en la Fusión del Vidrio Sódico-Cálcico

Después de analizar los resultados sobre la reactividad sólido-sólido de las muestras pre-calcinadas en el intervalo de 400–900 °C y el efecto de la compactación, se encontró que las mezclas que mostraron un bajo contenido de sílice libre al final del tratamiento térmico, fueron en orden ascendente: 1:1:2 > 2:1:4 > 1.25:1.75:3. Esta elevada reactividad se debe a que se encuentran en una región de solución sólida y por lo tanto, favorecen los procesos de difusión entre los componentes. Por otro lado, las composiciones que se localizan sobre la línea del 50 % molar de sílice (1:1:2 y 1.25:1.75:3), son las más adecuadas para ser utilizadas en la fabricación del vidrio porque presentan una elevada diferencia entre la temperatura final de reacción sólido-sólido y la de fusión inicial, de 400 °C. Esta diferencia disminuye a 100 °C para la mezcla 2:1:4.

Después de identificar las mezclas que mostraron la mejor reactividad durante la etapa de pre-calcinación, se buscó una composición cuya proporción molar involucre el porcentaje total de alcalinos utilizados para la fabricación del vidrio sódico-cálcico comercial, con el propósito de eliminar el CO₂ y de esta forma asegurar que la mezcla se encuentre libre de carbonatos cuando inicie la etapa de fusión. Por lo tanto, se eligió la composición con 30% de Na₂O, 20 % de CaO y 50 % molar de SiO₂, porque la relación entre los alcalinos 15Na₂O:10CaO corresponde a la formulación utilizada en la fabricación del vidrio comercial (74.1 % SiO₂, 15 % Na₂O y 10 % CaO).

Una vez definida la composición inicial de la mezcla pre-calcinada (3:2:5) se analizó el efecto que tiene el tamaño de partícula sobre la reactividad entre los componentes. Para llevar a cabo este estudio, se utilizó materia prima de origen industrial y se prepararon dos porciones, en la cual una de ellas se sometió a un proceso de molienda. Posteriormente, se quemaron durante 2 horas a 800 °C y se analizaron las fases por DRX cada 30 minutos de reacción. Las condiciones de temperatura y de tiempo de quemado seleccionadas son las que se aplican en el proceso industrial. Para la mezcla sin moler (Figura 41a) los tamaños de partícula se encuentran en un intervalo amplio: para la arena entre 150–300 μm , para la soda de 75–500 μm y la caliza entre 53–850 μm . En cambio, cuando se sometió la mezcla a la molienda se favoreció la homogeneización del material y se obtuvieron tamaños $\leq 45 \mu\text{m}$ (Figura 40b).

La variación en la proporción de los componentes de la mezcla sin moler durante la calcinación, mostró inicialmente que la caliza reacciona totalmente y después de 30 minutos un 30 % de la soda y de la sílice. Después de una hora de quemado, la soda se mantuvo constante mientras que la sílice reaccionó hasta un 70 %. Dos horas más tarde, reaccionó un 48 % de soda y 82 % de la sílice.

Cuando la mezcla se ha molido previamente (Figura 41b) el comportamiento de la caliza es similar al descrito anteriormente, porque se descompone a 780 °C; sin embargo, para los otros componentes después de 1h de quemado la soda ha reaccionado un 10 % y la sílice 60 %; y al final del tratamiento (2 h) se obtiene 32 % para la soda y 82 % para la sílice.

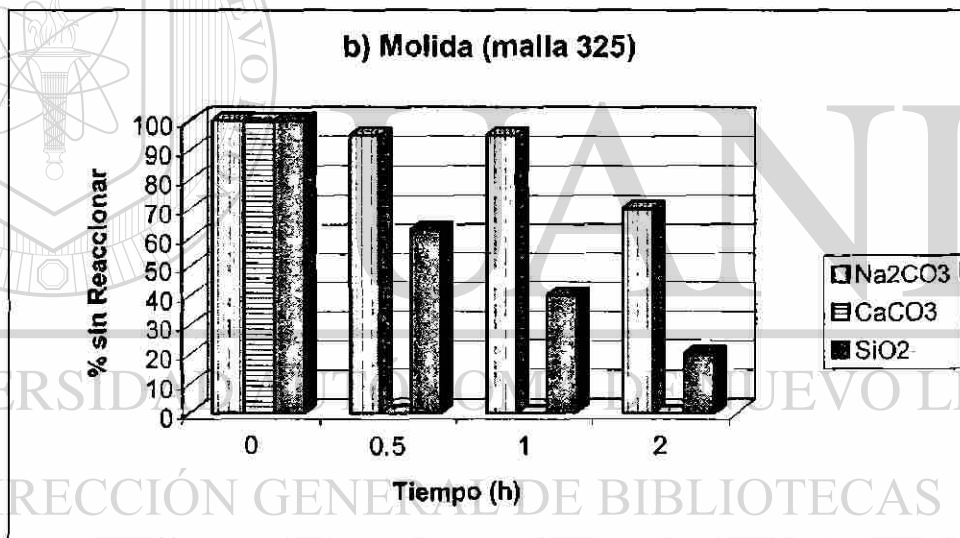
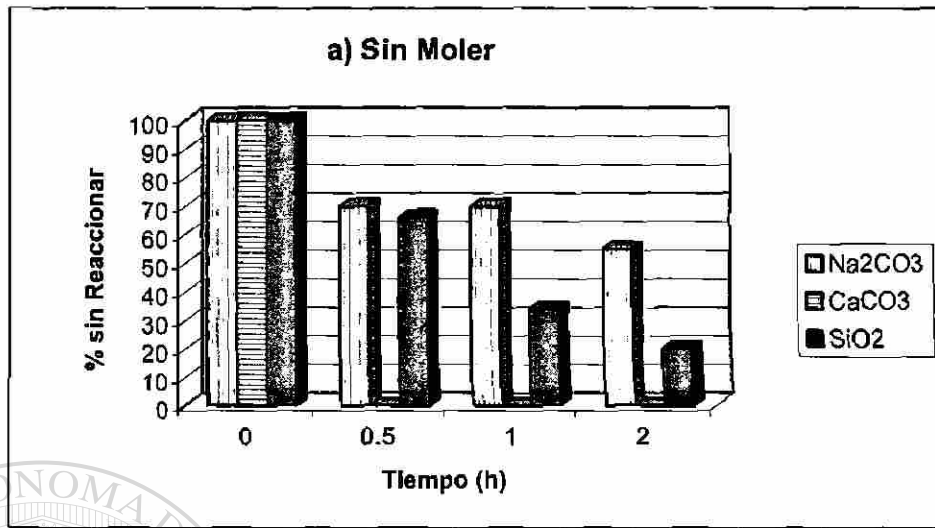


Figura 41 Evolución de la reactividad de la materia prima con el tiempo de quemado a 800 °C de la mezcla 3Na₂O:2CaO:5SiO₂. a) sin moler y b) molida a $\leq 45 \mu\text{m}$.

Por lo tanto, el tamaño de partícula no modificó significativamente el contenido de sílice libre y de caliza libre; sin embargo, cuando la mezcla no se somete a un proceso de molienda la reactividad se favorece, debido al carbonato de sodio. Se ha propuesto que la disminución de la velocidad de

reacción que se observa en la soda cuando el tamaño de las partículas es pequeño, se debe a que ocurre un proceso de pre-sinterizado superficial que dificulta la descarbonatación interna de los granos [Fernández Navarro, 1991].

Después de haber determinado que no es necesario someter la mezcla a una molienda adicional se procedió con la etapa de fusión, siguiendo un perfil de calentamiento similar al que utiliza la industria del vidrio. Se prepararon tres muestras de 70 g y se variaron las condiciones de pre-calcinado. La mezcla A no se sometió a un tratamiento previo y se consideró como estándar, la mezcla B se formó a partir de la mezcla de carbonatos pre-calcinados durante 1 h a 800 °C y la C se sometió a un pre-calcinado en dos etapas a 800 y a 850 °C, durante media hora.

Posteriormente, cada una de las mezclas (A, B y C) se ajustaron a la composición final del vidrio (74.1 SiO₂, 15 Na₂O, 10CaO y 0.9Al₂O₃) y se sometieron a un programa de fusión siguiendo el perfil de calentamiento que se

presenta en la Figura 9. Después de obtener el vidrio se efectuaron las pruebas de calidad que normalmente se aplican al producto terminado en la industria. Las características de viscosidad fueron similares a los registrados en los vidrios comerciales sódico-cálcico [Shelby, 1997]; y con relación a la textura, la muestra B mostró la mejor homogeneidad con un tamaño de burbuja entre 2-5mm, que de acuerdo con la ecuación de Stokes favorecerá su eliminación durante el fundido [Shelby, 1997].

El análisis químico que se efectuó en la mezcla B mostró pequeñas diferencias, que se pueden atribuir a la procedencia mineralógica de los

materiales [Shelby, 1997]. Sin embargo, el contenido de óxidos en la mezcla vítrea se encuentran dentro del intervalo de composiciones que muestran otros vidrios sintéticos o comerciales [Sinton y LaCourse 2001].

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, es importante mencionar que se encontró una formulación ideal de una mezcla pre-calcinada, que permite una elevada reactividad total de la sílice libre en fase sólida a una temperatura mucho menor a la de fusión. De tal manera, que al final de la fusión se obtiene un producto de alta calidad cuyas características de viscosidad permitirán fabricar un vidrio sódico-cálcico comercial.

Finalmente, se enlistan las ventajas y desventajas que se obtendrían el utilizar estas nuevas mezclas pre-calcinadas que se encuentran localizadas en la región de soluciones sólidas con 50 % de sílice, en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, para la fabricación de vidrio sódico-cálcico comercial. Sin embargo, para confirmar varios puntos se recomienda realizar una prueba en

una planta piloto.

Ventajas

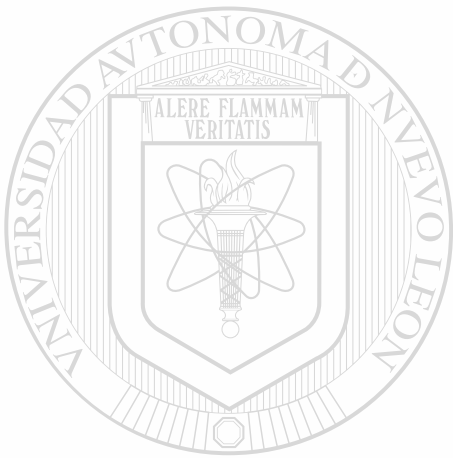
- La mezcla pre-calcinada no está restringida a una composición específica debido a que se encuentra en un intervalo de soluciones sólidas amplio.
- La reacción entre sólido – sólido descarbonata a 650 °C
- Las mezclas pre-reaccionadas están libres de CO_2 , por lo que reducen las emisiones al medio ambiente y evitan la formación de aglomerados previo a la etapa de fusión.

- El utilizar mezclas pre-calcinadas minimizan la pérdida de materia prima en el proceso de descarbonatación, durante el proceso de eliminación del CO₂.
- La obtención de silicatos sin la presencia de la fase líquida aumenta hasta 1150 °C.
- La diferencia entre la temperatura de reacción sólido-sólido y la fusión inicial es de 400 °C, por lo que evita las fusiones parciales en el horno de fusión y no es necesario tener un control estricto de la temperatura.
- La reactividad aumenta al utilizar una mezcla pre-calcinada compactada (pellets).
- El tamaño de las burbujas es entre 3-5 mm por lo que podrán ser eliminadas fácilmente durante la etapa de fusión.
- La disolución total de la sílice en el fundido aumenta la vida media del horno, porque la permanencia de la carga dentro del horno será menor, por consiguiente se traduce a un ahorro de energía
- Es posible añadir hasta un 30 % de vidrio de reciclado. ®
- Se obtiene un vidrio estable con características de viscosidad de elevada calidad

Desventajas

- El número de pasos en el proceso de fabricación del vidrio aumentan, para preparar las mezclas pre-calcinadas y compactarlas.

- Habrá un aumento en el costo debido al proceso de compactación de la mezcla pre-calcinada.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Se realizó un estudio sistemático en el diagrama de fases $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, dentro de la región $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9-\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9-\text{SiO}_2$, con el propósito de identificar formulaciones más adecuadas, para favorecer la reacción completa en fase sólida a temperaturas menores de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ y evitar la presencia de la fase líquida, para la fabricación de vidrio sódico-cálcico. Las mezclas se hicieron utilizando reactivo analítico y materia prima de origen industrial. Se analizó el efecto de la reactividad entre los componentes utilizando mezclas compactadas y añadiendo diversas proporciones de material de vidrio reciclado.

- Se localizaron tres composiciones que se encuentran en regiones de soluciones sólidas, que mostraron una reacción total de la SiO_2 a $800\text{ }^\circ\text{C}$:

$1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:2\text{SiO}_2$ (1:1:2), $1.25\text{Na}_2\text{O}:1.75\text{CaO}:3\text{SiO}_2$ (1.25:1.75:3) y la $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ (2:1:4).

- Las composiciones que contienen 50 % molar de sílice que se encuentran sobre la línea de unión de los metasilicatos de sodio y calcio, pueden ser utilizadas como material pre-calcinado para la fabricación de vidrio sódico-cálcico, debido a que mostraron una elevada reactividad a

temperaturas menores de 1000 °C y la fase vítrea se forma a partir de 1150 °C.

- Las muestras compactadas favorecen la reactividad de las mezclas sólido-sólido, disminuyen la temperatura máxima de reacción hasta 650°C y promueven la formación del carbonato doble de sodio y calcio ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$), posteriormente, el carbonato reacciona con la sílice para producir la solución sólida, que es isoestructural a $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$.
- La adición de vidrio de reciclado (hasta un 30 %) incrementó la reactividad en las mezclas que contienen 50 % molar de sílice.
 - Se determinó que no es necesario someter la materia prima a una molienda adicional, sino que se puede utilizar con el tamaño de partícula heterogéneo que utiliza actualmente la industria del vidrio.
 - Se sintetizó un vidrio utilizando materia prima industrial, a partir de una mezcla pre-calcinada a 800 °C durante una hora, con una proporción de

30 % de sosa, 20 % de cal y 50 % de sílice. Se ajustó la composición final de la mezcla a: 74.1 SiO_2 , 15 Na_2O , 10 CaO y 0.9 Al_2O_3 , y se fundió

a 1500 °C siguiendo el perfil de calentamiento industrial. Se obtuvo un vidrio con excelentes propiedades de viscosidad y características visuales, una buena homogeneización y transparencia, con un tamaño de burbujas adecuado lo cual permitirá su remoción durante la etapa de fusión y disminuirá el tiempo total de estancia en el horno.

BIBLIOGRAFÍA

Bayley, R. A., Clark, H. M., Ferris, J. P., Krause, S., Strong, R.L. Chemistry of Environment. 2a Edición, Academic Press Science USA; 835p. (2002).

Bergeron, G.C., Risbud, H.S. y Bereron, C.G. Introduction to Phase Equilibria in Ceramics, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 158p. (1997).

Buhler, P. Thermodynamics of reactions between oxide glass melts and gases. *Glass Phys. Chem.* 25, 486–490 (1999).

Caussin, P., Nusinovici, J., Beard, D. W. Specific data handling techniques and new enhancements in a search/match program. (Editado por Barrett, C. S., Gilfrich, J. V., Jenkins, R., Huang, T. C., Predecki, P. K.) *Plenum Publishing Corporation*. 32, 531–538 (1989).

Caussin, P., Nusinovici, J., Beard, D.W. Using digitized X-ray powder diffraction scans as input for a new PC-AT search/math program. *Advances in x-ray analysis*. (Editado por Barrett, Charles. S., Gilfrich, J. V., Jenkins, R., Russ, J. C., Richardson, J. W. Jr., Predecki, P. K.) *Plenum Publishing Corporation*, New York. V. 31, 423–430 (1988).

Chaudhary, P., Giessen, B. C., Turnbull, D. Metallic glasses. *Sci Amer.* 242, 84–96 (1980).

Cornet, J. Les applications optiques des verres semi-conducteurs. *Rev. Phys. Appl.* 10, 409–416 (1975).

Demarest, Jr. H. M. Method of making glass with preliminary reaction of batch materials. US Patent. 4,920,080 (1990).

Dickinson, C. F. Producing molten glass and batch components therefore. US Patent. 5,004,706 (1991).

Dietzel, A. Glasstruktur und Glaseigenschaften. *Glastechn. Ber.* 22, 35–36 (1948–1949).

Fairchild, G. H., Hockman, J. A. Method of producing synthetic silicates and use thereof in glass production. US Patent. 6,287,997 (2001).

Fenner, C. N. Die Stabilitätsbeziehungen der Kieselsäureminerale. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 85, 193–197 (1914).

Fernández Navarro, J. M. El Vidrio. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Fundación Centro Nacional del Vidrio. 2ª edición. Madrid, España; 666 p. (1991).

Gibson, G., Ward, R. Reactions in solid state: III. Reaction between sodium carbonate and quartz. *J. Amer. Ceram. Soc.* 26, 239–246 (1943).

Gu, X. M., Liu, W., Liang, K. M. The effect of electric field on phase separation in glasses: a model and experimental testing. *Mater. Sci. Eng.* 278, 22–26 (2000).

Hakim, R. M., Uhlmann, D. R. Electrical conductivity of alkali silicate glasses. *Phys. Chem. Glasses* 12, 132–138 (1971).

Hapanowicz, R. P., Condrate, R. A. Raman spectral investigation of sulfate inclusions in sodium calcium silicate glasses. *J. of Solid State Chem.* 123, 183–185 (1996).

Hummel, F.A., Introduction to Phase Equilibria in Ceramic Systems. Marcel Dekker, New York. 388p. (1984).

ICDD-PDF, International Center for Diffraction Data. Powder Diffraction File, Pennsylvania, USA (2000).

Kitayama, M., Kita, T. Ultraviolet-absorbing, colorless and transparent soda-lime silicate glass for bottles. JP Patent CODEN: PIXXD2 WO 0012441 A1 20000309.

Kiyohashi, H., Hayakawa, N., Aratani, S., Masuda, H. Thermal conductivity measurements of float glass at high temperatures by needle probe method. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 108, 381–386 (2000).

Kracek, F.C. System sodium oxide–silica. *J. Phys. Chem.* 34, 1581–1598 (1930).

Kracek, F. C. Phase equilibrium relations in the system $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--Li}_2\text{SiO}_3\text{--SiO}_2$. *J. Amer. Chem. Soc.* 61, 2863–2877 (1939).

Kreidl, N. J. Recent studies on the fluorescence of glass. *J. Opt. Soc. Amer.* 35, 249–257 (1945).

Kröger, C., Ziegler, G. Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen. II. Die Umsetzung von Natriumdisilikat mit Soda und Curas mit Kalkstein. *Glastechn. Ber.* 26, 346–353 (1953).

Kröger, C., Ziegler, G. III. Reaktionsgeschwindigkeiten in quaternären system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$. *Glastechn. Ber.* 27, 199 (1954).

Laudisio, G., Branda, F. Sol-gel síntesis and crystallisation of $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ glassy powders. *Thermochimica acta.* 370, 119–124 (2000).

Levin, E. M., Robbins, C. R., McMurdie, H. F. Phase Diagrams for Ceramist. *Suppl Amer. Ceram. Soc.* EUA; 602p. (1964).

Levin, E. M., Robbins, C. R., McMurdie, H. F. Phase Diagrams for Ceramist. *Suppl Amer. Ceram. Soc.* EUA; 602p. (1986).

Liebau, F. Structural Chemistry of Silicates. Springer-Verlag, Berlin. 347p. (1985).

Machishita, H., Nakaya, K. UV-absorption soda-lime silicate glass having high visible light transmittance. JP Patent. CODEN: JKXXAF JP 2000 103640 A2 20000411

Mastelaro, V.R., Zanotto, E. D., Lequeux, N., Cortes, R. Relationship between short-range order and ease of nucleation in $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, CaSiO_3 and PbSiO_3 glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 262, 191–199 (2000).

Moir, G. K., Glasser, F. P. Phase equilibria in the system $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{CaSiO}_3$. *Phys. Chem. Glass.* 15, 6–11 (1974).

Moir, G. K., Glasser, F. P. Phase equilibria in the glass-forming region of the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *Phys. Chem. Glass.* 17, 45–53 (1976).

Morey, G. W., Bowen, N. L. The ternary system sodium metasilicate – calcium metasilicate – silica *J. Soc. Glass Technol.* 9, 226–262 (1925).

Nemec, L. Engineering and chemistry of the glass–melting process. *Pure Appl. Chem.* 74, 2119–2129 (2002).

Norma. ASTM C 336 – 71 Standard test method for annealing point and strain point of glass by fiber elongation (reapproved 1991).

Norma. ASTM C 338 – 73 Standard test method for softening point of glass (reapproved 1988).

Norma. ASTM C 729 – 75 Standard test method for density of glass by the sink–float comparator (reapproved 1990).

Norma. ASTM C 162 – 80 Definition of terms relating to glass products, (1980).

Norma. BS 2975–1958 Sand for making colourless glasses (1958).

Norma. BS 3108–1980 Specification for limestone for making colourless glasses (1980).

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Norma NIST 710 Certificate of viscosity values, standard sample. (1962).

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Norma. UNE 43701–74 Ensayos de vidrio. Determinación de la temperatura de reblandecimiento (punto de Littleton) (1974).

Pannhorst, W. Interplay between glass industry and science: notes from an industry scientist. *J Solid State Ionics.* 105, 271–275 (1998).

Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond.* 3^a Ed. Cornell University Press, New York, 640p. (1960).

Phillips, B., Muan, A. Phase equilibria in the system CaO-iron oxide-SiO₂ in air. *J. Amer. Ceram. Soc.* 42, 413–423 (1959).

Pita Szczesniewski, A., Bolio Arceo, H. Método para preparar cargas pre-reaccionadas de materias primas para la producción de formulas de vidrio. Patente PCT. WO 00/66505 (2000).

Randall, Y. T., Rooksby, H. P., Copper, B. S. X-ray diffraction and the structure of vitreous solids. *I. Zeits. F. Kristall.* 75, 196–214 (1930).

Rindone, G. E. Luminescence in the Glassy State. Luminescence of Inorganic Solids. Academic Press, Goldberg, 256p. (1966).

Ropp, R.C., Solid State Chemistry. Elsevier. Amsterdam, 447p. (2003).

Roth, R. S., Negas, T., Cook, L. P. Phase Diagrams for Ceramists. Vol. IV, Compiled at the National Bureau of Standards. The American Ceramic Society, Ohio, USA; 330 p. (1981).

Salmang, H. Fundamentos Físico-Químicos de la Fabricación del Vidrio (versión española de V. A. Ferrandis y M. C. Sánchez Conde). Aguilar, Madrid, 442 p. (1962).

Saravanapavan, P., Hench, L. L. Mesoporous calcium silicate glasses. I. Synthesis. *J. Non-Cryst. Sol.* 318, 1–13 (2003).

Schaeffer, H. A. Scientific and technological challenges of industrial glass melting. *J. Solid State Ionics.* 105, 265–270 (1998).

Shahid, K. A., Glasser, F. P. The Na₂O:CaO:5SiO₂ phase in the system NaO:CaO:SiO₂. *J. Amer. Ceram. Soc.* 53, 423–430 (1970).

Shahid, K. A., Glasser, F. P. Phase equilibria in the glasses forming region of the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$. *Phys. Chem. Glasses* 12, 50–57 (1971).

Shelby, J. E. Introduction to Glass Science and Technology. The Royal Society of Chemistry. Cambridge, 244p. (1997).

Sinton, C. W., LaCourse W. C. Experimental survey of the chemical durability of commercial soda–lime–silicate glasses. *Materials Research Bulletin*. 36, 2471–2479 (2001).

Steinert, H. Obsidian-ein "Welthandelsobjekt" der Jungendzeit. *Glastechn. Ber.* 42, 13–18 (1969).

Stepanov, A. L., Hole, D. E., Townsend, P. D. Formation of silver nanoparticles in soda lime silicate glass by ion implantation near room temperature. *J. Non Cryst. Solids*. 260, 65–74 (1999).

Stepanov, A. L., Hole, D. E., Townsend, P. D. Optical reflectance of insulators containing implanted metal nanoparticles. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 161–163 (2000).

Sun, K. H. Glassforming substances. *Glass Ind.* 27, 552–554 (1946).

Tooley, F. V., Knigh, M. A., Lyle, A.K., Swicker V. C. The Handbook of Glass Manufacture. Glass Industry, New York, USA; Volumen 1, 580p. (1985).

Uchino, T., Nakagushi, K., Kondo, T. Prediction of optical properties of comercial soda-lime-silicate glasses containing iron. *J. Non-Cryst. Solids*. 261, 72–78 (2000).

Urabe, Yuichi, Kobayashi, Masanobu. Method of preparing a briquette batch. US Patent. 5,100,840 (1992).

Van der Put, P. J. The Inorganic Chemistry of Materials. Plenum Press. New York, USA; 391p (1998)

Warren, B. E. X-ray determination of the structure off glass. *J. Amer. Ceram Soc.* 17, 249-254 (1934)

Wells, A. F. Structural Inorganic Chemistry. Oxford University Press. London, UK; 1055p (1961)

West, A. R. Solid State Chemistry and its Applications. John Wiley and Sons, London, 742p. (1985).

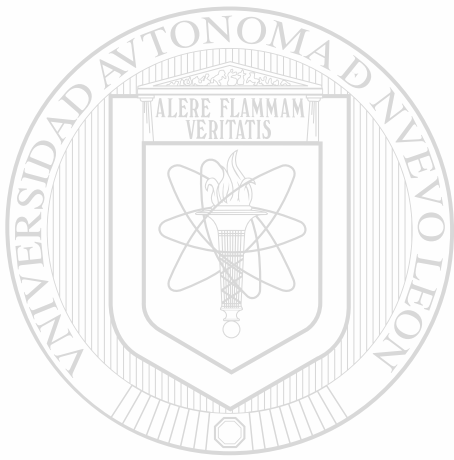
Weyl, W. A. Coulored glasses. Edit. Soc. Glass Technology, London, 557p. (1967)

Wilburn, F. W., Thomasson, C. V. The application of differential thermal analysis and thermogravimetric analysis to the study of reactions between glassmaking materials. Part I. The sodium carbonate – silica system. *J. Soc. Glass Technol.* 42, 158-175 (1958).

Williams, S. Ellis, Glass, Avon Book, Inc. New York, 306p. (1998).

Williamson, J., Glasser, F. P. Phase relations in the system $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. *Sci.* 148, 1589-1591 (1965).

Zachariasen, W. H. The atomic arrangement in glass. *J. Amer. Chem. Soc.* 54, 3841-3851 (1932).



APÉNDICES

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



APÉNDICE A

EL VIDRIO A TRAVÉS DEL TIEMPO

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

APÉNDICE A

EL VIDRIO A TRAVÉS DEL TIEMPO

900 a.C. Siria y Grecia inician la producción de recipientes de vidrio.

650 a.C. Se desarrolla el primer Manual de manufactura de vidrio.

25 a.C. - 400 d.C. El imperio romano desarrolla una tecnología de manufactura de vidrio, en la región del Mediterráneo.

1000 d.C. Venecia domina la producción de vidrio y se establece en la isla de Murano, el mejor centro de producción.

1590 El vidrio es utilizado en los sistemas ópticos del telescopio y del microscopio.

1600 Francia establece su dominio en la producción de vidrio flotado utilizándolo en el palacio de Versalles, símbolo de arte y tecnología.

1765 Se inicia la producción del vidrio cristal.

1863 Con el desarrollo de producción del CaCO_3 por el método Solvay, disminuyen los costos de la manufactura del vidrio.

1875 En Alemania inicia un Centro de Ciencia e Ingeniería del Vidrio, en la Universidad de Jena.

1900 Se inicia el proceso de mecanización de la producción de vidrio.

1915 Inglaterra, en la Universidad de Sheffield, establece un centro de tecnología de vidrio.

1932 William Zachariasen publica su hipótesis acerca de la estructura y las reglas en la formación del vidrio.

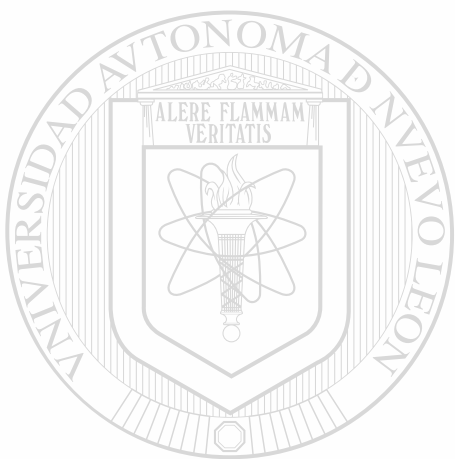
1950- 1960 Ford Motor Co. establece el mejor centro de investigación de vidrio.

1959 Los hermanos Pilkington patentan el proceso de manufactura de vidrio flotado, en Inglaterra.

1970 Corning produce la primera fibra óptica de sílice, por el método de deposición química de vapor.

1970-1980 Se promueve en varias universidades de los Estados Unidos, la investigación y el estudio del vidrio.

1984 Marcel y Michel Poulain y Jackes Lucas en Francia, descubren el primer vidrio a base de fluoruro.

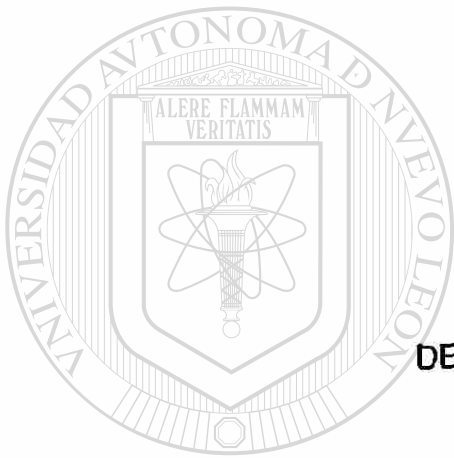


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



APÉNDICE B

DEFINICIONES DEL VIDRIO

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

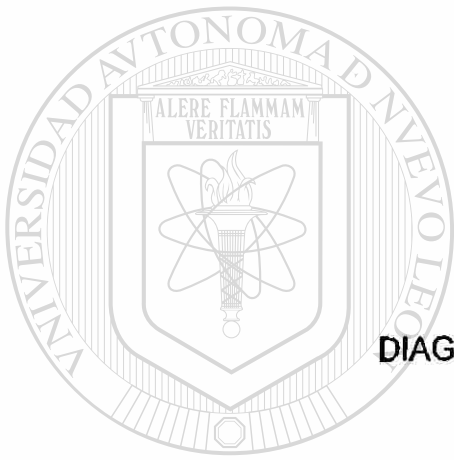
®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

APÉNDICE B

DEFINICIONES DEL VIDRIO

- *American Society for Testing Material (A.S.T.M., 1981)* vidrio es un producto inorgánico fundido que se ha enfriado hasta un estado rígido sin experimentar cristalización.
- *Dietzel (1948)* Propone el uso del término vitroide como un concepto más amplio que el de vidrio, definiéndolo así: vitroide es una sustancia compacta, físicamente uniforme que se encuentra en un estado amorfo (no cristalino y estructuralmente desordenado), que a temperatura baja se hace rígida y frágil y a temperatura elevada reblandece.
- *Morey (1945)* Vidrio es una sustancia inorgánica en una condición análoga a la de su estado líquido y continúa con éste, que, como consecuencia de un cambio reversible en su viscosidad durante el enfriamiento, ha alcanzado un grado de viscosidad tan elevado como para poder considerarse rígida a efectos prácticos.
- *Tammann (1933)* El vidrio es un líquido sub-enfriado.



APÉNDICE C

DIAGRAMA DE FASES $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

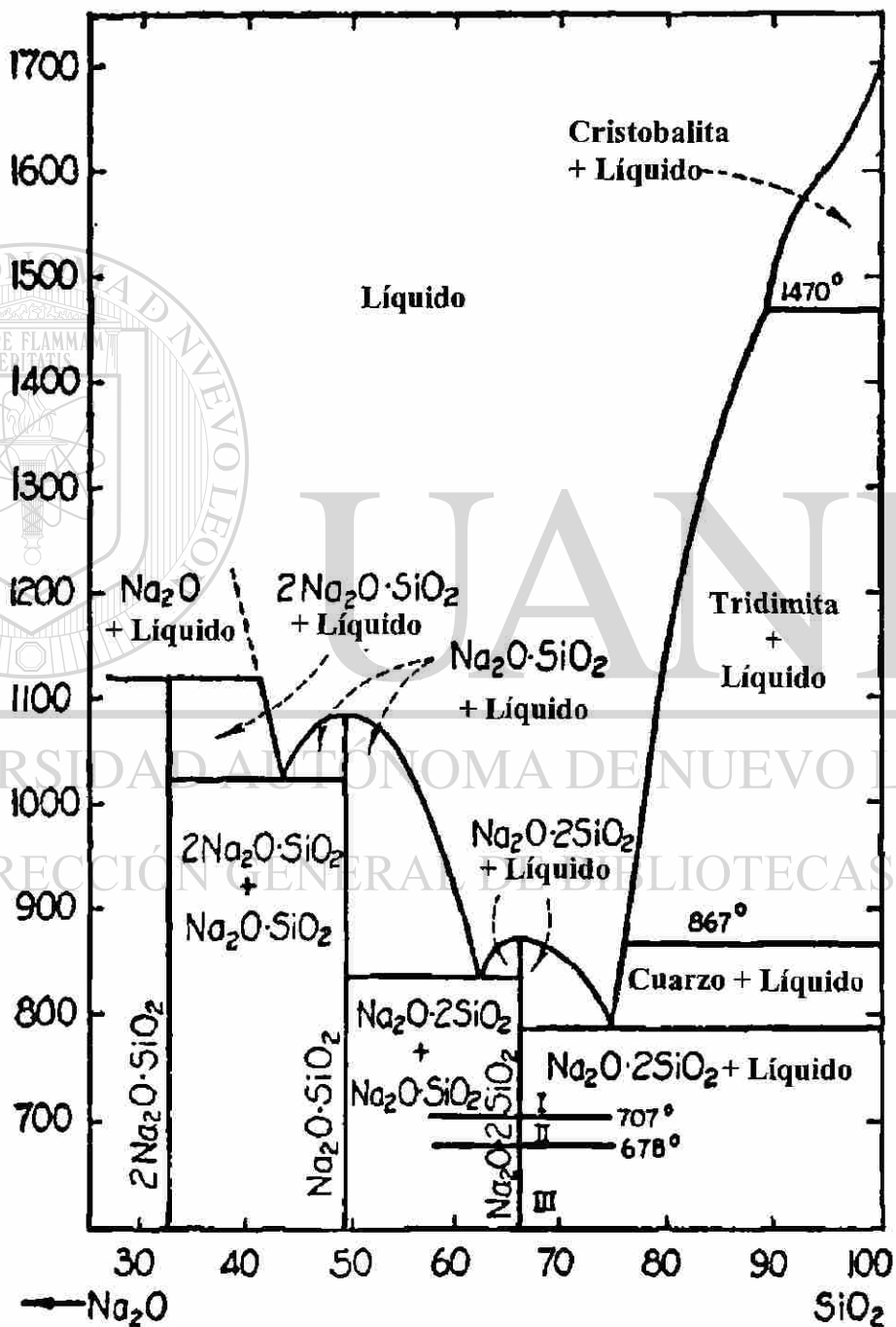


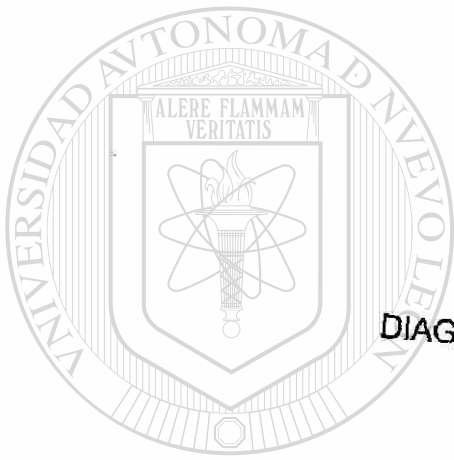
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

APÉNDICE C

DIAGRAMA DE FASES $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

[Kracek F.C., J. Phys. Chem., 34, 1588 (1930); J. Am. Chem. Soc., 61, 2869 (1939)]





APÉNDICE D

DIAGRAMA DE FASES CaO-SiO_2

UANL

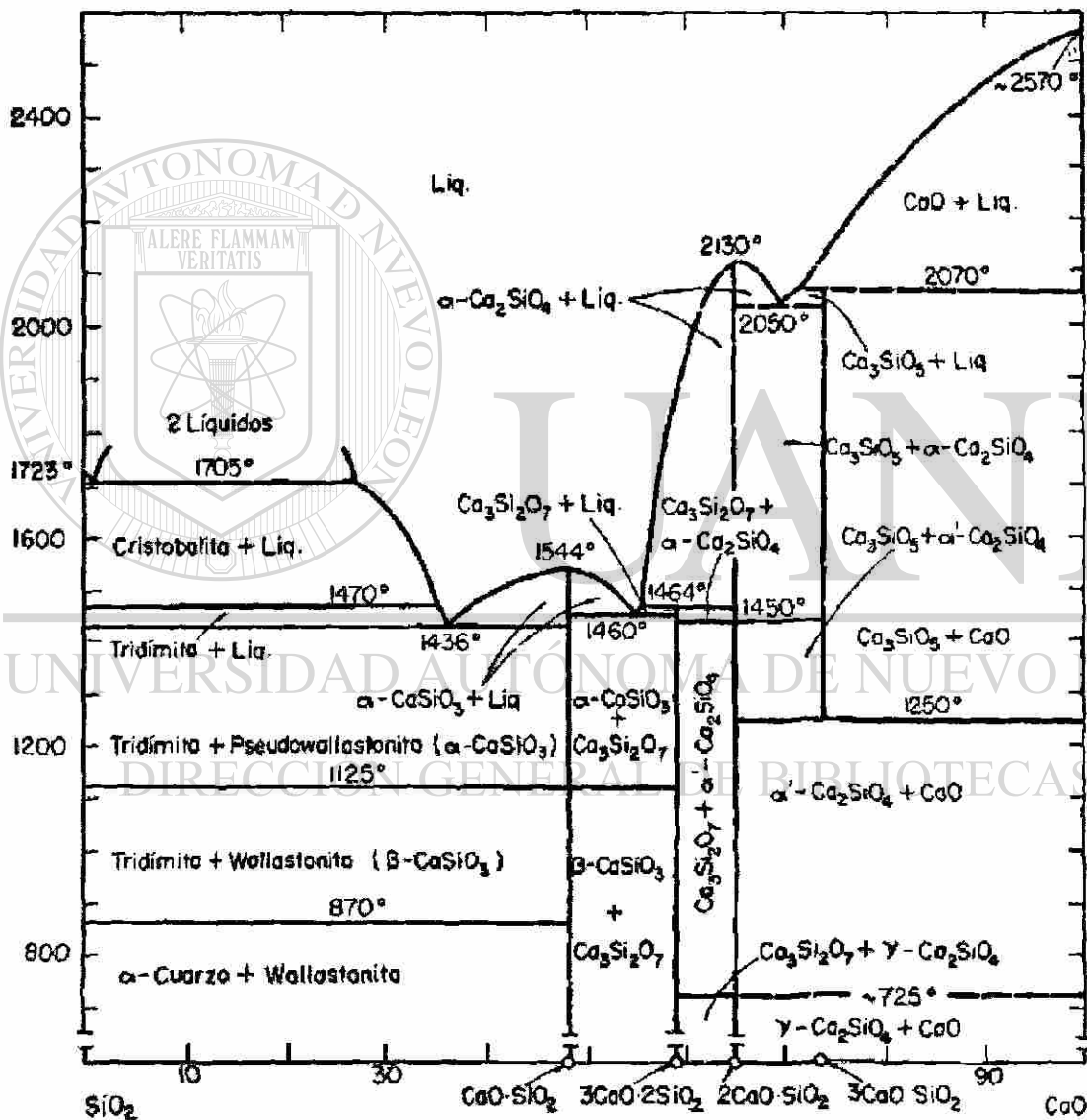
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

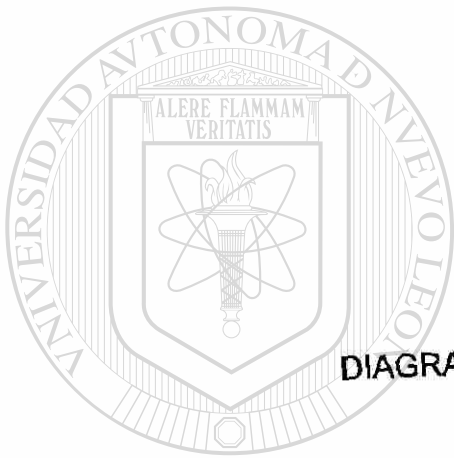
®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

APÉNDICE D

DIAGRAMA DE FASES CaO-SiO₂
 [Phillips, B. y Muan, A. J. Am. Ceram. Soc., 42, 9 414 (1959)]





APÉNDICE E

DIAGRAMA DE FASES $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$

UANL

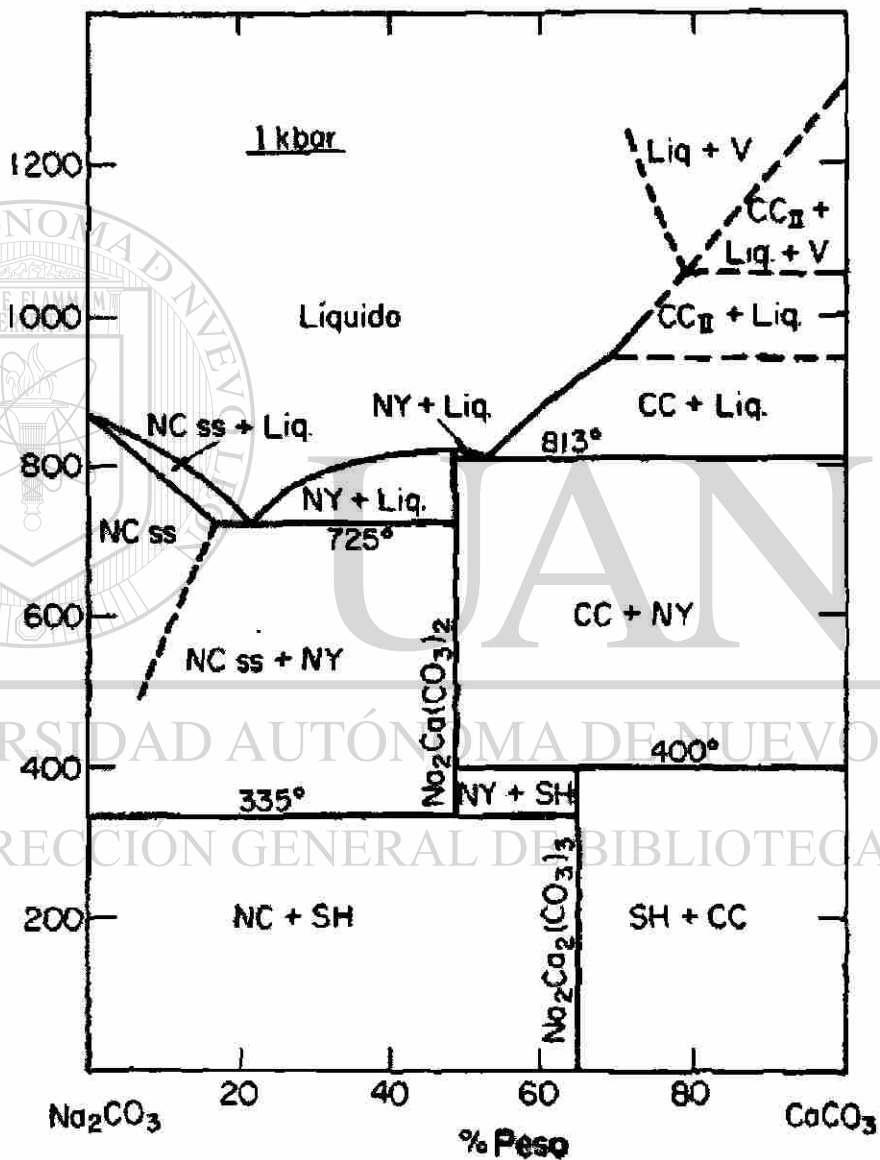
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

APÉNDICE E

DIAGRAMA DE FASES $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$
 [Cooper, A.F., Gitting, J. y Tuttle, O. F. Am. J. Sci. 275 5, 534 (1975)]





APÉNDICE F

ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO DE FORMACIÓN DE FASES CON LA TEMPERATURA EN LAS MEZCLAS DE REACTIVO ANALÍTICO PURO, COMO POLVO Y COMPACTADAS EN FORMA DE PASTILLA.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

APÉNDICE F

ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO DE FORMACIÓN DE FASES CON LA TEMPERATURA EN LAS MEZCLAS DE REACTIVO ANALÍTICO PURO, COMO POLVO Y COMPACTADAS EN FORMA DE PASTILLA.

1Na₂O:2CaO:3SiO₂

Polvo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	56.8	--	--	--
450	44.0	--	--	--
500	65.4	1.1	--	--
550	55.3	3.8	--	--
600	50.9	8.3	--	--
650	48.1	7.9	5.8	--
700	41.5	8.0	16.7	--
750	23.7	8.7	26.0	13.4
800	9.6	3.8	10.4	27.7
850	--	--	5.6	27.6
900	--	--	1.1	30.3
950	--	--	0.4	35.0
1000	--	--	--	22.1

Pastilla

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₂ Ca ₃ Si ₂ O ₈
400	46.8	--	--	--	--	--
450	47.1	--	0.9	--	--	--
500	73.7	--	1.7	--	--	--
550	64.0	5.5	3.1	--	--	--
600	58.3	9.2	2.0	--	--	--
650	41.5	6.3	1.1	--	--	--
700	34.4	7.1	--	--	3.2	--
750	26.6	3.5	--	0.3	5.0	14.4
800	--	--	--	21.9	--	29.0
850	--	--	--	36.8	--	16.9
900	--	--	--	43.0	--	3.4
950	--	--	--	43.1	--	--
1000	--	--	--	24.1	--	--

(Continúa)

1.25Na₂O:1.75CaO:3SiO₂

Polvo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ SiO ₃	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇
400	48.3	--	--	--	--	--
450	43.5	--	--	--	--	--
500	40.5	--	--	--	--	--
550	61.7	4.8	--	--	--	--
600	60.5	10.1	--	--	--	--
650	52.4	8.6	1.4	7.6	--	0.8
700	42.4	10.5	1.4	9.5	--	0.7
750	29.2	9.1	4.2	5.7	--	1.9
800	--	9.5	--	7.3	32.6	--
850	--	--	--	1.8	41.4	--
900	--	--	--	--	42.1	--
950	--	--	--	--	45.0	--
1000	--	--	--	--	27.4	--

Pastilla

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇
400	49.9	--	--	--	--
450	47.3	--	0.7	--	--
500	73.2	2.6	2.0	--	--
550	63.3	7.1	3.0	--	--
600	55.3	9.9	3.3	--	--
650	43.6	7.9	--	--	3.4
700	31.0	4.2	--	--	3.4
750	24.3	3.2	--	--	7.9
800	--	3.9	--	32.8	3.1
850	--	--	--	46.4	1.7
900	--	--	--	49.3	--
950	--	--	--	48.0	--
1000	--	--	--	30.0	--

(Continúa)

1Na₂O:1CaO:2SiO₂

Polvo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ SiO ₃	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₄ CaSi ₃ O ₉
400	97.3	--	--	--	--	--	--
450	52.5	--	--	--	--	--	--
500	45.3	2.1	--	--	--	--	--
550	56.1	5.7	--	--	--	--	--
600	61.2	9.8	--	--	--	--	--
650	51.3	7.2	1.9	9.7	--	--	--
700	41.8	9.4	3.7	5.6	--	--	--
750	26.4	7.0	6.0	8.0	1.1	1.7	5.0
800	--	6.4	3.1	--	32.2	--	2.1
850	--	--	1.0	--	57.7	--	8.2
900	--	--	--	--	53.4	--	3.4
950	--	--	--	--	52.2	--	1.1
1000	--	--	--	--	50.1	--	--

Pastilla

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₄ CaSi ₃ O ₉
400	89.3	--	--	--	--	--	--
450	52.5	--	2.9	--	--	--	--
500	79.0	--	3.1	--	--	--	--
550	66.6	7.3	5.0	--	--	--	--
600	57.3	10.4	4.2	--	--	--	--
650	46.0	9.9	--	--	--	2.6	--
700	42.1	7.3	--	0.7	--	4.7	--
750	21.8	3.3	--	3.1	--	8.5	--
800	--	9.7	--	--	--	4.7	--
850	--	2.5	--	--	49.7	0.8	0.7
900	--	--	--	--	55.4	--	3.6
950	--	--	--	--	51.3	--	2.3
1000	--	--	--	--	32.0	--	0.9

(Continúa)



Polvo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆
400	105.7	--	--	--	--
450	93.0	--	--	--	--
500	77.0	1.5	--	--	--
550	85.8	3.7	--	--	--
600	74.7	4.4	--	--	--
650	68.9	9.0	--	--	--
700	55.7	10.9	13.2	3.1	--
750	36.1	4.0	3.5	6.2	1.5
800	--	--	2.0	6.1	3.5
850	--	--	--	12.7	4.0
900	--	--	--	14.1	5.0
950	--	--	--	11.3	6.1
1000	--	--	--	10.5	4.2

Pastilla

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆
400	97.5	--	--	--	--	--
450	95.5	--	--	--	--	--
500	86.8	--	1.2	--	--	--
550	82.3	--	2.0	--	--	--
600	76.6	9.1	1.2	--	--	--
650	63.9	10.0	1.1	--	--	--
700	59.4	9.8	--	10.8	--	--
750	32.9	1.8	--	2.5	15.3	0.7
800	13.4	0.7	--	2.2	15.5	6.6
850	--	--	--	--	8.6	4.3
900	--	--	--	--	11.7	4.0
950	--	--	--	--	13.4	4.9
1000	--	--	--	--	13.0	4.6

(Continúa)

1.5Na₂O:1.5CaO:4SiO₂

Polvo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ SiO ₃	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	123.4	--	--	--	--
450	108.0	--	--	--	--
500	98.3	2.2	--	--	--
550	92.8	5.8	--	--	--
600	84.4	9.9	--	--	--
650	64.5	12.4	--	--	--
700	53.3	15.4	3.1	10.5	--
750	28.5	17.3	2.3	4.0	7.5
800	--	5.4	--	1.8	11.5
850	--	--	--	1.2	14.9
900	--	--	--	--	22.2
950	--	--	--	--	19.2
1000	--	--	--	--	--

Pastilla

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	111.9	--	--	--
450	108.8	--	--	--
500	98.5	2.2	1.8	--
550	88.0	6.4	2.0	--
600	81.0	10.6	1.5	--
650	61.4	11.1	1.3	--
700	61.2	8.6	--	3.7
750	24.5	6.6	--	18.2
800	--	5.0	--	33.1
850	--	--	--	22.0
900	--	--	--	19.8
950	--	--	--	19.6
1000	--	--	--	16.8

(Continúa)

2Na₂O:1CaO:4SiO₂

Polvo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ SiO ₃	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	125.9	--	--	--	--
450	118.9	0.4	--	--	--
500	104.3	5.3	--	--	--
550	99.3	9.2	--	--	--
600	93.6	11.4	1.4	--	--
650	78.0	12.9	2.9	--	--
700	53.2	12.9	7.2	30.8	--
750	29.6	23.6	6.4	12.6	--
800	--	14.6	1.1	6.7	7.3
850	--	1.0	--	--	15.9
900	--	--	--	--	20.2
950	--	--	--	--	--
1000	--	--	--	--	--

Pastilla

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	129.0	--	--	--	--
450	124.3	--	--	--	--
500	114.5	--	2.3	--	--
550	92.6	7.5	2.3	--	--
600	81.3	14.3	2.4	1.8	--
650	77.6	15.3	2.0	3.8	--
700	61.2	15.9	--	5.6	--
750	46.5	5.3	--	7.9	0.9
800	--	22.2	--	3.7	20.4
850	--	9.2	--	--	28.1
900	--	--	--	--	20.3
950	--	--	--	--	19.9
1000	--	--	--	--	--

(Continúa)



Polvo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆
400	137.7	--	--	--	--
450	130.1	--	--	--	--
500	127.9	--	--	--	--
550	65.3	1.2	--	--	--
600	112.7	2.7	--	--	--
650	96.9	3.6	--	--	--
700	80.2	3.4	10.0	--	--
750	50.0	--	14.8	3.4	2.0
800	21.7	--	5.1	1.4	2.4
850	15.7	--	4.6	0.3	2.8
900	6.0	--	1.1	--	4.5
950	0.4	--	--	--	5.4
1000	--	--	--	--	4.5

Pastilla

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆
400	132.2	--	--	--	--
450	132.5	--	--	--	--
500	117.3	--	--	--	--
550	63.7	1.1	--	--	--
600	103.3	4.1	--	--	--
650	86.7	2.9	--	--	--
700	78.7	1.5	4.6	6.4	--
750	46.5	--	5.7	--	1.1
800	21.8	--	3.2	1.4	2.9
850	16.3	--	1.6	--	3.1
900	10.9	--	--	2.1	3.4
950	4.8	--	--	--	4.8
1000	--	--	--	--	3.0

(Continúa)

1Na₂O:1CaO:4SiO₂

Polvo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ SiO ₃	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆
400	152.4	--	--	--	--	--
450	146.5	--	--	--	--	--
500	127.0	--	--	--	--	--
550	120.6	3.7	--	--	--	--
600	116.4	4.8	--	--	--	--
650	93.3	5.9	--	--	--	--
700	78.7	8.0	1.6	8.0	--	--
750	21.9	0.9	--	5.1	--	2.0
800	12.3	--	--	2.7	--	4.7
850	0.5	--	--	0.7	1.5	4.0
900	--	--	--	--	0.4	3.3
950	--	--	--	--	--	5.0
1000	--	--	--	--	--	2.6

Pastilla

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆
400	151.0	--	--	--	--
450	137.0	--	--	--	--
500	137.0	--	--	--	--
550	73.0	2.0	--	--	--
600	115.0	6.5	--	--	--
650	99.6	6.2	--	--	--
700	86.4	8.1	8.9	--	--
750	22.4	0.5	5.4	2.6	1.9
800	7.0	--	0.5	2.0	3.5
850	--	--	--	1.7	5.3
900	--	--	--	1.1	4.2
950	--	--	--	1.0	3.4
1000	--	--	--	1.0	4.1

(Continúa)

2Na₂O:1CaO:6SiO₂

Polvo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ SiO ₃	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆
400	167.4	--	--	--	--	--
450	160.8	--	--	--	--	--
500	144.0	1.1	--	--	--	--
550	140.9	3.6	--	--	--	--
600	118.7	6.1	--	--	--	--
650	105.8	7.4	2.3	--	--	--
700	91.7	9.7	3.8	8.7	--	--
750	22.4	6.1	1.5	2.8	0.8	0.2
800	--	1.1	0.2	0.7	1.1	0.5
850	--	--	--	--	4.3	0.7
900	--	--	--	--	3.8	--
950	--	--	--	--	--	--
1000	--	--	--	--	--	--

Pastilla

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ SiO ₃	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆
400	166.1	--	--	--	--	--
450	155.2	--	--	--	--	--
500	143.2	--	--	--	--	--
550	76.5	2.7	--	--	--	--
600	125.8	7.7	0.2	--	--	--
650	106.3	7.4	1.7	--	--	--
700	83.8	9.9	4.2	3.6	--	--
750	16.6	5.5	--	3.1	1.2	--
800	--	--	--	0.3	3.9	0.7
850	--	--	--	--	3.2	0.7
900	--	--	--	--	3.5	--
950	--	--	--	--	--	--
1000	--	--	--	--	--	--



APÉNDICE G

ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO EFECTUADO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DURANTE EL TRATAMIENTO TÉRMICO. LAS MEZCLAS SE HICIERON CON REACTIVO ANALÍTICO Y RECICLO (10 Y 30%), EN FORMA DE POLVO Y DE PASTILLA.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

APÉNDICE G

ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO EFECTUADO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DURANTE EL TRATAMIENTO TÉRMICO. LAS MEZCLAS SE HICIERON CON REACTIVO ANALÍTICO Y RECICLO (10 Y 30%), EN FORMA DE POLVO Y DE PASTILLA.

I) Composición $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ con adición de 10 % de reciclo

Polvo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	187.4	--	--	--
500	158.2	6.2	--	--
600	140.2	13.6	--	--
700	93.9	18.4	6.4	--
750	75.3	17.7	9.3	--
800	--	45.3	--	54.6
850	--	--	--	28.5
900	--	--	--	27.5

Pastilla

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂
400	177.1	--	--	--	--
500	144.6	5.1	--	--	3.0
600	115.1	25.3	--	--	2.0
700	91.5	20.5	4.3	--	--
750	72.2	19.0	8.3	2.5	--
800	--	31.3	--	41.9	--
850	--	--	--	32.1	--
900	--	--	--	28.8	--

(Continúa)

2Na₂O:1CaO:4SiO₂ con adición de 30% reciclo

Polvo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	135.6	--	--
500	109.5	2.3	--
600	90.3	14.7	--
700	67.4	20.6	--
750	42.8	23.6	11.9
800	--	21.4	32.0
850	--	--	21.1
900	--	--	20.0

Pastilla

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	141.4	--	--	--
500	113.7	2.6	1.3	--
600	92.9	13.7	1.1	--
700	83.7	23.3	--	--
750	42.3	18.9	--	15.8
800	--	14.9	--	48.6
850	--	--	--	26.1
900	--	--	--	21.8

(continúa)

II) Composición 1.25Na₂O:1.75CaO:3SiO₂ (pastilla)

10 % reciclo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	CaO	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆
400	128.5	--	--	--	--	--	--
500	115.5	--	3.6	--	--	--	--
600	86.7	12.4	3.7	--	--	--	--
650	78.8	12.4	4.1	6.7	--	1.0	--
700	55.0	11.5	--	3.9	--	8.1	--
750	28.6	3.2	--	2.7	23.4	5.0	--
800	--	--	--	1.1	44.3	--	1.4
850	--	--	--	--	53.4	--	1.2
900	--	--	--	--	53.1	--	2.0
950	--	--	--	--	31.6	--	2.1

30 % reciclo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆
400	120.1	--	--	--	--	--	--
500	92.8	--	3.6	--	--	--	--
600	73.8	9.1	4.8	--	--	--	--
650	62.2	14.3	4.0	--	--	1.8	--
700	43.5	9.5	--	1.3	--	4.5	--
750	27.6	6.9	--	1.6	--	5.3	--
800	--	5.3	--	--	30.9	3.8	--
850	--	--	--	--	50.9	--	1.7
900	--	--	--	--	48.3	--	2.4
950	--	--	--	--	27.6	--	0.7

(Continúa)

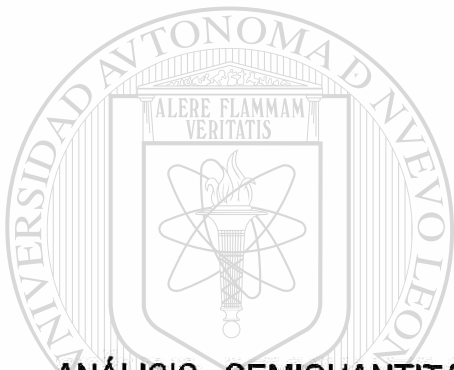
III) Composición 1Na₂O:1CaO:2SiO₂ (pastilla)

10 % reciclo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	134.2	--	--	--	--	--
500	108.0	--	4.8	--	--	--
600	85.8	12.8	5.8	--	--	--
650	73.8	12.7	0.5	--	3.5	--
700	58.1	9.8	--	0.9	6.0	--
750	34.4	4.6	--	4.7	11.0	--
800	--	--	--	2.9	6.5	26.7
850	--	--	--	--	--	61.5
900	--	--	--	--	--	65.0
950	--	--	--	--	--	58.9

30 % reciclo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ SiO ₃	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	130.8	--	--	--	--	--
500	88.4	--	4.3	--	--	--
600	81.5	13.1	4.7	--	--	--
650	72.5	12.3	--	--	2.4	--
700	45.6	4.7	--	2.3	4.2	--
750	26.3	7.8	--	3.4	8.1	--
800	--	9.4	--	1.5	3.3	36.8
850	--	--	--	--	--	55.1
900	--	--	--	--	--	53.6
950	--	--	--	--	--	30.6



APÉNDICE H

ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO DE LA FORMACIÓN DE FASES CON RELACIÓN A LA TEMPERATURA POR (DRX) PARA LAS MEZCLAS QUE SE HICIERON A PARTIR DE ARENA, CALIZA Y SODA CON 0, 10 Y 30% EN PESO DE MATERIAL DE RECICLO.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

APÉNDICE H

ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO DE LA FORMACIÓN DE FASES CON RELACIÓN A LA TEMPERATURA POR (DRX) PARA LAS MEZCLAS QUE SE HICIERON A PARTIR DE ARENA, CALIZA Y SODA CON 0, 10 Y 30% EN PESO DE MATERIAL DE RECICLO.

I) Composición $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$

Polvo 0% reciclo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	126.0	--	--
500	110.0	--	--
600	96.1	--	--
700	77.1	3.5	3.6
750	42.9	4.0	5.1
800	--	9.2	18.8
850	--	--	26.9
900	--	--	--

Pastilla 0% reciclo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	143.4	--	--	--
500	123.2	--	2.7	--
600	104.4	--	1.6	--
700	69.5	3.0	--	--
750	17.9	9.6	--	3.9
800	--	11.4	--	15.3
850	--	--	--	29.2
900	--	--	--	--

(Continúa)

2Na₂O:1CaO:4SiO₂

Polvo con 10% reciclo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	201.0	--	3.5	--
500	196.4	--	6.0	--
600	205.0	--	5.4	--
700	178.6	--	--	--
750	140.1	5.3	--	--
800	--	10.2	--	24.3
850	--	16.3	--	43.2
900	--	--	--	25.5

Pastilla con 10% reciclo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	195.3	--	3.0	--
500	198.6	--	8.0	--
600	189.5	--	5.6	--
700	183.3	5.8	--	--
750	136.7	8.5	--	--
800	17.9	17.4	--	4.0
850	--	--	--	30.7
900	--	--	--	28.2

(Continúa)



Polvo con 30% reciclo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	164.2	--	--
500	179.1	--	--
600	169.9	--	--
700	144.6	4.3	--
750	131.4	6.6	--
800	15.0	9.1	21.0
850	--	--	20.2
900	--	--	20.9

Pastilla con 30% reciclo

T°C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	156.3	--	2.1	--
500	154.1	--	5.2	--
600	141.8	--	3.5	--
700	139.9	6.2	--	--
750	119.8	9.2	--	12.2
800	--	9.2	--	41.2
850	--	0.9	--	24.1
900	--	--	--	21.2

(continúa)

II) Composición 1.25Na₂O: 1.75CaO: 3SiO₂

Pastilla 0% reciclo

T °C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	93.3	--	1.6	--	--
500	87.3	--	2.8	--	--
600	79.2	--	2.8	--	--
700	45.6	1.1	--	3.7	--
750	10.6	5.1	--	3.1	--
800	--	4.2	--	2.7	6.5
850	--	--	--	2.4	28.3
900	--	--	--	--	--

Pastilla con 10% reciclo

T °C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	70.8	--	1.6	--	--
500	67.2	--	2.8	--	--
600	61.1	--	1.5	3.4	--
700	50.0	1.0	--	5.5	--
750	--	4.5	--	2.3	--
800	--	--	--	1.1	16.0
850	--	--	--	--	26.3
900	--	--	--	--	--

Pastilla con 30% reciclo

T °C	SiO ₂	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	72.0	1.3	--	--
500	65.4	2.8	--	--
600	60.2	2.2	--	--
700	38.7	--	2.9	--
750	--	--	3.2	--
800	--	--	--	9.3
850	--	--	--	27.4
900	--	--	--	--

(continúa)

III) Composición $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:2\text{SiO}_2$

Pastilla 0% reciclo

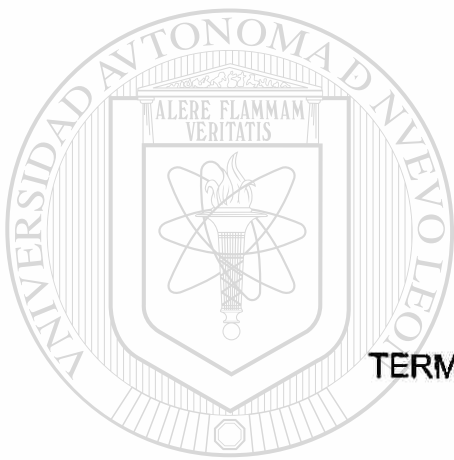
T °C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	88.1	--	2.2	--	--
500	85.8	--	6.3	--	--
600	64.7	--	0.9	1.1	--
700	57.8	--	--	6.7	--
750	28.1	2.7	--	6.7	0.5
800	--	7.8	--	6.5	3.8
850	--	--	--	5.5	20.2
900	--	--	--	--	--

Pastilla con 10% reciclo

T °C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	93.0	--	1.6	--	--
500	81.7	--	4.3	--	--
600	64.7	--	1.1	0.5	--
700	45.9	--	--	7.2	--
750	3.1	7.0	--	4.9	6.7
800	--	8.5	--	3.5	23.7
850	--	--	--	2.2	31.3
900	--	--	--	--	--

Pastilla con 30% reciclo

T °C	SiO ₂	Na ₂ Si ₂ O ₅	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂	Na ₂ Ca ₂ Si ₂ O ₇	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉
400	60.1	--	0.8	--	--
500	72.2	--	4.2	--	--
600	53.5	--	1.0	3.9	--
700	42.3	2.5	--	4.5	--
750	18.4	5.4	--	1.5	5.1
800	1.8	2.3	--	1.5	26.5
850	--	--	--	--	29.4
900	--	--	--	--	--



APÉNDICE I

TERMOGRAMA (ATD-TG) Na_2CO_3

UANL

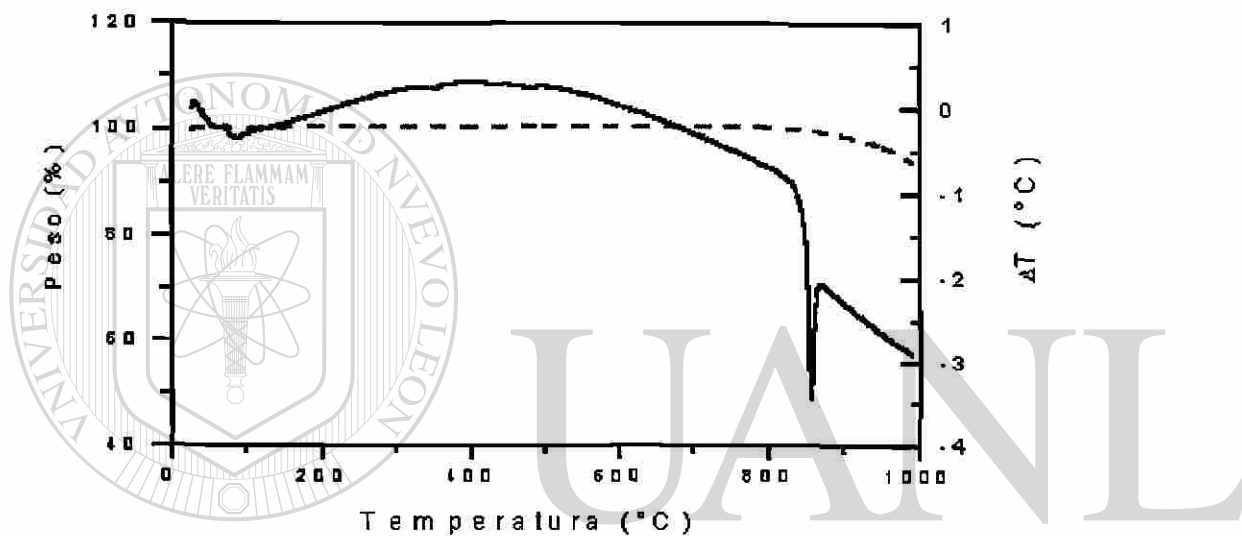
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

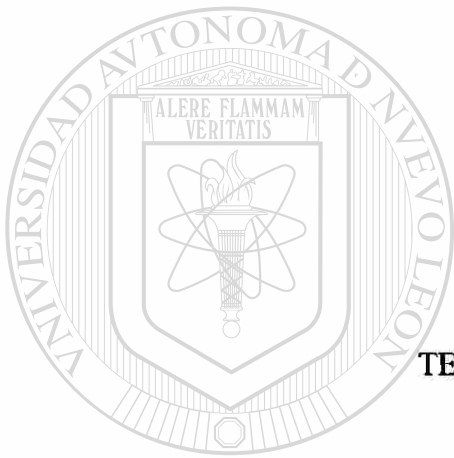
APÉNDICE I

TERMOGRAMA (ATD-TG) Na_2CO_3



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



APÉNDICE J

TERMOGRAMA (ATD-TG) CaCO_3

UANL

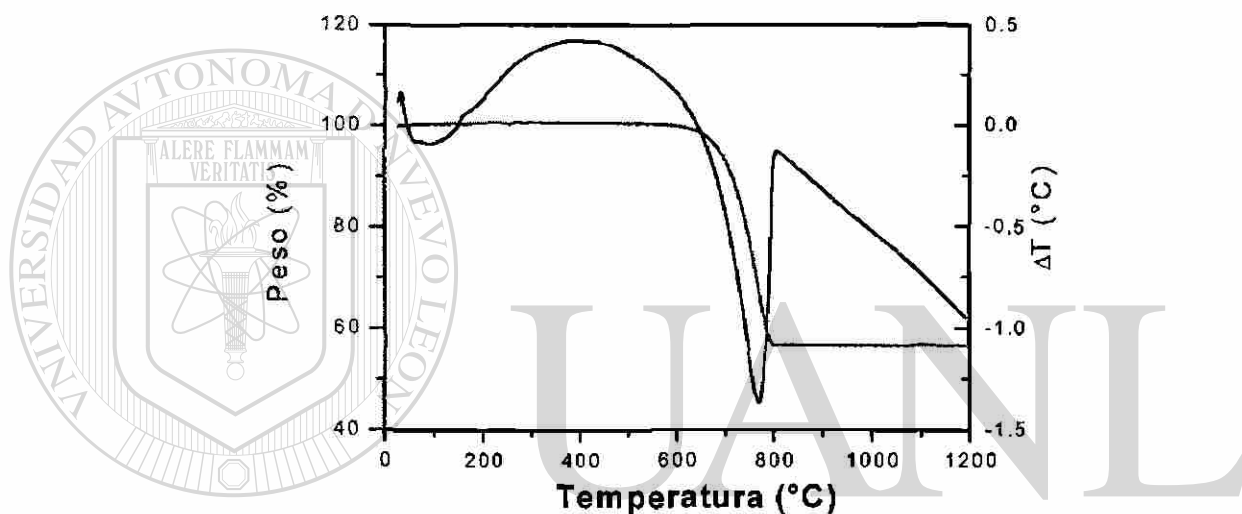
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

APÉNDICE J

TERMOGRAMA (ATD-TG) CaCO_3



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

